

N° D'ORDRE :
68

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI GUITER

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des vanadates.

2^{me} THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Mai 1939 devant la Commission d'examens

MM. L. GAY	<i>Président.</i>
G. REBOUL	} <i>Assesseurs.</i>
E. CARRIÈRE	

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1939

**Contribution à l'étude
des vanadates**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555601_0093

N^o D'ORDRE :
68

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI GUITER

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des vanadates.

2^{me} THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Mai 1939 devant la Commission d'examens

MM. L. GAY	<i>Président.</i>
G. REBOUL	} <i>Assesseurs.</i>
E. CARRIÈRE	

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

—
1939

FACULTE DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

MM.

Doyen P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et Biologie générale.

Doyen honoraire ... S. DAUTHEVILLE.

Professeurs honoraires ... { E. FABRY, O. DUBOSCQ, J. CURIE, F. BEAULARD
DE LENAIZAN, E. BATAILLON, R. JACQUES,
J. PAVILLARD, J. CABANNES et E. CHATTON.

Maîtres de Conférences honoraires F. MOURGUES et L. MAURY.

MM.

Professeurs ..	{	G. REBOUL	Physique.
		E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT	Mathématiques pures.
		L. GAY	Chimie.
		N	Chimie.
		J. SOULA	Mathématiques.
		E. CARRIÈRE	Chimie.
		J. DURAND	Chimie.
		L. EMBERGER	Botanique.
Ch. BOUHET	Physique.		
M. THORAL	Géologie.		



MM.

Maîtres de Conférences. F. VASILESCO..... Mathématiques.

O. TUZET (Mlle) Zoologie

P. CHATELAIN Minéralogie.

MM.

Secrétaire A. BABY.

Secrétaire honoraire... L. DUBOIS.

Membres du Jury :

MM. L. GAY *Président.*

G REBOUL

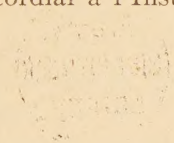
E. CARRIÈRE

} *Assesseurs.*

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de Montpellier, dans le laboratoire de M. le Professeur CARRIÈRE que je remercie pour la constante sollicitude dont il a entouré mes recherches et pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie M. le Professeur GAY, directeur de l'Institut de Chimie, qui a bien voulu présider mon jury, et M. le Professeur REBOUL qui a accepté de faire partie de ce jury et de me donner le sujet de la deuxième thèse.

Je m'incline avec une émotion reconnaissante devant la mémoire de M. le Doyen GODCHOT, dont la bienveillance m'a réservé un accueil si cordial à l'Institut de Chimie.



INTRODUCTION

Le vanadium présente les valences bien définies 2, 3, 4 et 5 et les valences incertaines 1 et 7. Les composés correspondant à la valence 2 sont dits hypovanadeux, à la valence 3 vanadeux, à la valence 4 hypovanadiques et à la valence 5 vanadiques.

C'est à ce dernier degré de valence qu'appartiennent les plus nombreux composés du vanadium et, en particulier, presque tous ses composés naturels.

L'oxyde V_2O_5 est amphotère mais sa fonction acide est beaucoup plus accusée que sa fonction basique. En dehors du pentafluorure VF_5 , les sels du vanadium pentavalent contiennent tous les radicaux $(VO)^{+++}$ ou $(VO^2)^+$. Souvent même les combinaisons du pentoxyde avec les acides se rapprochent davantage d'acides complexes que de sels.

Au contraire, on connaît un grand nombre de vanadates où l'oxyde vanadique joue le rôle d'anhydride d'acide.

Les hydrates du pentoxyde ne sont pas isolés avec certitude, encore que certains auteurs signalent :

l'acide pyrovanadique $V_2O_5 \cdot 2H_2O$ ⁽¹⁻³⁾,

(1) DITTE. — *C. R.*, **101**, 698, 1885.

(2) VON HAUER. — *Sitzberg. Akad. Wien.* **39**, 454, 1860 ; *J. prakt. Chem.* **80**, 324.

(3) FRITSCHÉ. — *Bull. Acad. St-Petersb.* (2), **9**, 202, 1851 ; *J. prakt. Chem.*, **53**, 93.

l'acide métavanadique V^2O^5 , H^2O (⁴⁻⁵) qui constitue sensiblement le composé minéral portant le nom d'Alaïte (⁶).

L'acide hexavanadique $3V^2O^5$, $2H^2O$ dont l'existence en solution est attestée par des mesures physico-chimiques (⁷⁻¹⁰), mais est contestée par d'autres expérimentateurs (¹¹).

La seule chose certaine, c'est l'existence de radicaux acides en solution, capables d'agir sur les indicateurs colorés et de donner avec les bases des sels plus ou moins bien définis. Notons qu'il est possible d'analyser les produits solides obtenus par cristallisation ou précipitation, mais qu'il peut encore exister dans les solutions des produits totalement différents sur la structure desquels la physico-chimie commence à peine à nous renseigner.

Les vanadates sont incolores, jaunes ou rouges, et d'autant plus intensément colorés qu'ils sont plus acides. On les caractérise par le rapport p du nombre de molécules d'oxyde basique au nombre de molécules d'anhydride vanadique ou par le rapport inverse $\frac{1}{p}$.

La littérature chimique énumère un nombre considérable de vanadates avec les valeurs de p :

5, 4, 3 (orthovanadates), 2 (pyrovanadates), 1 (métavanadates), $\frac{11}{12}$, $\frac{6}{7}$, $\frac{5}{6}$, $\frac{4}{5}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{2}{3}$ (hexavanadates), $\frac{5}{8}$, $\frac{3}{5}$, $\frac{4}{7}$, $\frac{1}{2}$ (bivanadates ou tétravanadates bimétalliques ou hexavanadates trimétalliques), $\frac{3}{7}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{6}$.

Tous ces vanadates ne sont pas signalés pour un même métal; dans la région des vanadates acides, les rapports successifs sont

(4) GUYARD. — *Bull. Soc. Chim.* (2), **25**, 350, 1876.

(5) GERLAND. — *Bull. Soc. Chim.* (2), **19**, 501, 1873; *J. prakt. Chem.* (2), **4**, 139, 1871.

(6) NENADKEWITSCH. — *Bull. Acad. St-Petersb.* (6), **3**, 185, 1909.

(7) BRITTON et ROBISON. — *J. Chem. Soc.*, **134**, 1261, 1930.

(8) ROSENHEIM. — *Z. Anorg. Chem.*, **96**, 139, 1916.

(9) DÜLLBERG. — *Z. Physik. Chem.*, **45**, 129, 175, 1903.

(10) PISSARJESWSKY. — *Z. Physik. Chem.*, **43**, 173, 1903.

(11) MEYER et PAWLETTA. — *Z. Anorg. Chem.* **161**, 321, 1927.

souvent extrêmement voisins et il est possible que certains d'entre eux se confondent ; il y a d'ailleurs de fréquentes contradictions entre les divers auteurs.

Nous nous sommes proposés d'étudier la constitution des vanadates solides de divers métaux, vanadates obtenus par cristallisation pour les métaux alcalins, par précipitation pour les autres métaux. Nous recherchons quelles sont les différentes valeurs du nombre p et comment varie ce nombre p en fonction du pH du milieu liquide à partir duquel a été obtenu le vanadate solide correspondant.

Nous exposerons dans chaque cas particulier comment a été effectuée la détermination de p .

Le pH a été mesuré par colorimétrie au moyen d'un appareil contrôlé à l'électrode à hydrogène. Les pH obtenus sont fournis à 0,2 unité près.

Notre étude se divisera en cinq parties :

- 1^o Les vanadates alcalins,
- 2^o Les vanadates alcalino-terreux,
- 3^o Les vanadates des métaux monovalents,
- 4^o Les vanadates des métaux divalents,
- 5^o Les vanadates des métaux trivalents.

Au préalable, nous avons fait une étude critique des méthodes de dosage de l'anhydride vanadique dont les résultats s'appliqueront à toutes les déterminations du nombre p .

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES DE DOSAGE DU VANADIUM

A. — MÉTHODES D'ANALYSE PONDÉRALE.

I. — Le métavanadate d'ammonium commercial.

Pour rechercher une méthode d'analyse pondérale des vanadates solubles, nous sommes partis du métavanadate d'ammonium commercial réputé pur. C'est une poudre blanche cristalline ⁽¹²⁻¹³⁾ retenant physiquement quelques traces d'eau. Dans un dessiccateur à acide sulfurique, elle jaunit légèrement par perte d'ammoniac mais reprend sa teinte primitive dans des vapeurs d'ammoniac. C'est à ce phénomène qu'elle a dû d'être parfois signalée comme jaune ainsi que l'a fait Berzélius.

(12) NORBLAD. — *Bull. Soc. Chim.* (2) **23**, 64, 1875 ; *Liebigs Ann.*, **240**, 41, 1887.

(13) VON HUMBOLDT. — *Ann. du Mus. d'Hist. Nat. de Paris*, 1804 ; *Gilbert's Ann.*, **18**, 118, 1804.

Ce produit est obtenu par saturation en chlorure d'ammonium d'une solution de vanadate alcalin ; très peu soluble dans ces conditions, le métavanadate d'ammonium précipite ⁽¹⁴⁻¹⁷⁾.

Cette matière première a l'avantage de se prêter à une vérification de pureté extrêmement précise. Chauffée modérément, elle se décompose avec dégagement d'ammoniac. De 135 à 210°, il se formerait d'abord le vanadate $3V^2O^5$, $(NH^4)^2O$ ⁽¹⁸⁾ dissocié lui-même ensuite en ammoniac et oxyde de vanadium lorsque la température dépasse 210° ⁽¹⁹⁻²¹⁾.

En réalité, il ne se produit pas la réaction théorique totale



le gaz dégagé contient en effet un peu d'azote provenant de la réduction partielle de l'anhydride vanadique par l'ammoniac. Pour obtenir l'anhydride vanadique pur, il faut avoir soin de griller en présence d'air qui réoxyde l'anhydride réduit ⁽²²⁾.

L'anhydride vanadique ainsi obtenu est une poudre ocre jaune plus ou moins foncée, fusible vers 600° (800° d'après Prandtl ⁽²³⁾, 658° d'après Carnelley ⁽²⁴⁾) en donnant un liquide rouge qui se solidifie en une masse cristalline bleue-noire. Cette solidification s'accompagne d'un phénomène de rochage non encore signalé. Nous avons obtenu de l'anhydride vanadique qui présentait par solidification la forme d'un cratère que nous avons nettement

(14) LACHARTRE. — *Bull. Soc. Chim.* (4), **35**, 321, 1924.

(15) BERZELIUS. — *Ann. Chim. Phys.* (2), **47**, 337, 1831 ; *Acad. Handl. Stockholm*, 1, 1831.

(16) SEFSTRÖM. — *Ann. Chim. Phys.* (2), **46**, 105, 1831 ; *Acad. Handl. Stockholm*, 255, 1830.

(17) GERLAND. — *J. Prakt. Chem.* (2), **4**, 97, 1871 ; *Chem. News*, **34**, 2, 1876 ; **36**, 29, 271, 1877.

(18) LACHARTRE. — *Bull. Soc. Chim.* (4), **35**, 321, 1924.

(19) GAIN. — *C. R.* **143**, 823, 1906 ; *Ann. Chim.* (8), **14**, 224, 1908.

(20) NORBLAD. — *Bull. Soc. Chim.* (2), **23**, 64, 1875 ; *Acta. Lund. Univ.* **2**, 1, 1874.

(21) BERZELIUS. — *Acad. Handl. Stockholm*, 1, 1831 ; *Ann. Chim. Phys.* (2), **47**, 337, 1831.

(22). — ROSCOE. *Phil. Trans.* **158**, 1, 1868 ; **159**, 2, 1869 ; **160**, 317, 1870 ; *J. Chem. Soc.*, **21**, 322, 1868 ; **23**, 344, 1870 ; **24**, 23, 1871.

(23) PRANDTL. — dans *Gmelin Krauts Handbuch* (3), **2**, 85, 1908.

(24) CARNELLEY. — *J. Chem. Soc.*, **33**, 273, 1878.

constaté. La teinte bleue-noire indique la formation d'oxyde hypovanadique par décomposition thermique qui se produit dès la température de fusion ⁽²⁵⁻²⁶⁾.



Si l'on chauffait trop rapidement le vanadate d'ammonium pour le décomposer, il y aurait réduction énergique de l'anhydride par l'ammoniac et une teinte noirâtre indiquerait la mauvaise exécution de l'opération ⁽²⁷⁻²⁹⁾.

En chauffant avec précaution nous avons opéré à plusieurs reprises sur 0 g. 468 de vanadate d'ammonium, soit

$$\frac{V^2O^5, (NH^4)^2O}{500} \text{ mol. gr.}$$

Nous avons obtenu des masses de anhydride vanadique de :

0 g. 3572 0 g. 355 0 g. 3579 0 g. 3570 0 g. 3568

soit une pureté de 98,1 % 97,5 % 98,3 % 98,0 % 98,0 %
la masse d'anhydride à obtenir étant de $\frac{V^2O^5}{500}$ mol. gr. = 0 g. 364

avec un produit pur. Nous pouvons admettre que le sel analysé a une pureté de 98,1 %. Dans une expérience effectuée avec fusion ultérieure de l'anhydride, nous avons seulement obtenu 0 g. 3502, ce qui met en évidence la dissociation de V^2O^5 en V^2O^4 . L'anhydride vanadique n'est volatil qu'à haute température au four électrique ⁽³⁰⁾.

(25) READ. — *J. Chem. Soc.*, **65**, 313, 1874.

(26) MILAN. — *J. Phys. Chem.*, **33**, 498, 1929.

(27) DITTE. — *C. R.* **96**, 575, 846, 1048, 1226 ; **101**, 698, 1487 ; *Ann. Chim. Phys.* (6), **13**, 190, 1888.

(28) POPE. — *Berg. Hütt. Z.*, **58**, 556, 1899 ; *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, **29**, 386, 1899.

(29) MATIGNON. — *Chem. Ztg.*, **29**, 986, 1905.

(30) CARNELLEY. — *J. Chem. Soc.*, **33**, 273, 1878.

Nous pouvons préparer des solutions vanadiques titrées à partir de l'anhydride vanadique ou à partir du vanadate d'ammonium. L'anhydride vanadique est pratiquement insoluble dans l'eau ⁽³¹⁻³³⁾, mais soluble dans les acides et les bases.

Le vanadate d'ammonium est assez peu soluble dans l'eau : 5 g. 18 par litre à 15⁰, un peu plus à chaud ⁽³⁴⁻³⁵⁾.

Nous avons préféré dissoudre le vanadate d'ammonium dans une solution de soude à 3 ou 4 g. au litre. Il s'est formé du vanadate de sodium plus soluble.

Ayant adopté la pureté de 98,1 %, nous avons dissous 5 g. 9633 de vanadate d'ammonium pour obtenir un litre de solution vanadique contenant $\frac{V^2O^5}{40}$ mol. gr. C'est au moyen de cette liqueur de titre bien défini que nous avons fait une étude critique des méthodes pondérales de dosage du vanadium.

II. — Dosage du vanadium par précipitation sous forme de métavanadate d'ammonium, calcination et pesée de l'anhydride.

Cette méthode de dosage du vanadium a été préconisée par Ditte ⁽³⁶⁾. Elle est basée sur la faible solubilité du vanadate d'ammonium en présence d'ions $(NH^4)_+$. Il faut un grand excès d'ions $(NH^4)_+$ et l'on doit ajouter du chlorure d'ammonium en dépassant la saturation ⁽³⁷⁾.

(31) DITTE. — *C. R.* **101**, 698.

(32) PRANDTL. — *Gmelin Kraut's, Handbuch* (2), **2**, 240.

(33) FRÉMY. — *Encyclopédie chimique*, III, 8, p. 102.

(34) DITTE. — *C. R.*, **102**, 918 ; *Ann. Chim. Phys.* (6), **13**, 190, 1888.

(35) LACHARTRE. — *Bull. Soc. Chim.* (4), **35**, 321, 1924 ;

GUYARD, *Bull. Soc. Chim.* (2), **25**, 355, 1876.

(36) DITTE. — *C. R.* **104**, 982 ; *Ann. Chim. Phys.* (6), **13**, 190, 1888.

(37) GERLAND. — *J. Prakt. Chem.* (2), **4**, 97, 1871 ; *Chem. News.*, **34**, 2, 1876 ; **36**, 29, 271, 1877.

SEFSTRÖM. — *Ann. Chim. Phys.* (2), **46**, 105, 1831 ; *Acad. Handl Stockholm*, 255, 1830.

Nous avons additionné 40 cc. de la solution vanadique, contenant $\frac{V_2O_5}{1000}$ mol. gr. = 0,182, de 10 g. de chlorure d'ammonium. Nous avons porté à l'ébullition pour activer la saturation de la solution puis nous avons laissé refroidir. Il se dépose un produit cristallin blanc, constitué par un mélange de vanadate et de chlorure d'ammonium. Nous filtrons et nous nettoyons le récipient des dernières parcelles avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. Nous déposons le filtre sur un creuset et nous le chauffons doucement. Le chlorure d'ammonium se volatilise et le métavanadate se dissocie en donnant de l'anhydride vanadique.

Mais la combustion du filtre sans cendres produit une fusion réductrice de l'anhydride vanadique.

En suivant ce même mode opératoire, nous avons obtenu des résultats très variables. Au lieu des 0 g. 182 d'anhydride vanadique attendus, nous avons trouvé 0 g. 1782 (— 2 %), 0 g. 1833 (+ 1 %) ce qui serait acceptable, mais aussi des nombres erronés comme 0 g. 1690 (— 7 %), ce qui devient totalement inacceptable.

Une faible solubilité du métavanadate d'ammonium ou une séparation incomplète du chlorure d'ammonium ou une réduction partielle du produit doivent être à la source de ces écarts.

Ditte indique lui-même que sa méthode est « extrêmement délicate ». Dans la pratique elle est un peu irrégulière.

Elle a en outre l'inconvénient, par rapport à la précipitation d'un vanadate basique, de faire porter la pesée sur une masse très faible.

C'est ainsi qu'une même quantité de vanadium engendre une masse d'anhydride vanadique plus de quatre fois moindre que la masse correspondante d'orthovanadate de plomb.

III. — Dosage du vanadium par précipitation et pesée sous forme de métavanadate d'argent.

Cette méthode est préconisée par Browning et Palmer ⁽³⁸⁾. Le métavanadate d'argent précipite quantitativement par action de l'azotate d'argent sur une solution de métavanadate alcalin. Si le vanadate a pour composition V^2O^5 , pM^2O avec $1 < p < 2$, on précipite d'après Britton et Robinson ⁽³⁹⁾ un mélange de pyro et de métavanadate $V^2O^5_2Ag^2O$ et $V^2O^5Ag^2O$. Or, il est justement difficile d'avoir en solution exactement du métavanadate alcalin, autrement dit, de fixer à une valeur bien déterminée le pH de la solution vanadique.

En faisant varier lentement l'acidité de la solution vanadique par des additions d'acide acétique, nous avons constaté pour la composition du précipité obtenu $V^2O^5pAg^2O$ une lente variation de p au voisinage de la valeur 1.

En ajoutant à 40 cc. de solution vanadique titrée $\frac{V^2O^5}{40 \text{ litres}}$ 14 cc. 4 d'acide acétique normal, puis 7 cc. d'azotate d'argent normal, nous avons un précipité de masse 0 g. 3912 alors que la masse théorique de métavanadate d'argent devrait être de $\frac{V^2O^5, Ag^2O}{1000} = 0 \text{ g. } 414$. En réduisant à 10 cc. 4 le volume d'acide acétique normal ajouté, la masse de précipité devient 0 g. 4086. Cette masse atteint 0 g. 4698 si nous n'ajoutons que 5 cc. d'acide acétique normal. Il se produit une variation continue sur laquelle nous reviendrons à propos de l'étude des vanadates d'argent. Évidemment cette variation est assez faible et, par exemple, dans les limites de pH comprises entre 3,8 et 4,6 nous avons sensiblement du métavanadate. Mais la méthode n'est pas d'une rigueur suffisante.

(38) BROWNING et PALMER. — *Z. Anorg. Chem.*, **68**, 263, 1910.

(39) BRITTON et ROBINSON. — *J. Chem. Soc.*, **135**, 2328, 1930.

Abandonnant donc les deux méthodes pondérales classiques, nous avons recherché un vanadate bien insoluble, de masse moléculaire élevée, précipitant avec une composition constante dans un certain intervalle de pH.

Or les vanadates de la plupart des métaux sont solubles pour les pH faibles et précipitent avec un excès d'hydrate libre quand le pH augmente.

Seuls deux métaux ont retenu notre attention :

le baryum et le plomb.

IV. — Dosage du vanadium par précipitation et pesée sous forme d'orthovanadate de baryum.

Carnot indique ⁽⁴⁰⁾ que l'addition d'ions baryum à un vanadate soluble entraîne la précipitation de pyrovanadate de baryum, $V_2O_5, 2BaO$.

Nous avons fait, ainsi que nous l'indiquerons en détail plus loin, une étude systématique de la précipitation des vanadates solubles par un sel soluble de baryum en fonction du pH. Nous prélevons 40 cc. de la liqueur vanadique titrée $\frac{V_2O_5}{40 \text{ litres}}$ que nous additionnons selon l'essai d'une quantité variable de soude, d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque ou d'acide acétique normaux. Nous portons à l'ébullition et ajoutons 8 cc. d'une solution normale de chlorure de baryum. Le pH est déterminé à 20° après précipitation.

Si le pH est inférieur à 6,7, nous n'avons pas de précipité ou très peu. Pour obtenir un précipité abondant, nous additionnons la liqueur d'alcool. Lorsque la solution est à environ 50 % d'alcool, le vanadium précipite à peu près complètement. Si le pH est supérieur à 6,7, tout le vanadium précipite immé-

(40) CARNOT. — *C. R.*, **104**, 1803, 1850, 1887 ; **105**, 119, 1887.

diatement sans addition d'alcool. Lorsque le pH varie de 1,9 à 4,9, nous obtenons divers sels solubles $3V^2O^5, 2BaO, 7V^2O^5, 6BaO$ et V^2O^5, BaO , dont la précipitation ne saurait être considérée comme quantitative et peut donner d'ailleurs un mélange selon l'intervalle de pH.

Lorsque le pH varie de 4,9 à 9 il précipite un sel de composition $V^2O^5, xBaO, X$ croissant régulièrement en fonction du pH.

Pour des pH supérieurs à 9, jusqu'à des valeurs supérieures à 13, nous obtenons l'orthovanadate de baryum $V^2O^5, 3BaO$. Ce sel est parfaitement insoluble et convient au dosage.

L'obtention par double décomposition du métavanadate de baryum avait été signalée ⁽⁴¹⁾. Le pyrovanadate de baryum, signalé par Carnot ⁽⁴⁰⁾ ne correspond à aucun intervalle de pH. Le complexe qui précipite ne présente la composition $V^2O^5, 2BaO$ qu'en un seul point de la courbe et il y a donc tout lieu de croire que nous avons affaire à un simple cas particulier du mélange méta-orthovanadates de baryum.

Au contraire, divers auteurs avaient signalé l'impossibilité d'obtenir l'orthovanadate de baryum par double décomposition ⁽⁴²⁾ et nous avons trouvé, comme nous l'indiquons plus haut, un large intervalle de pH pour la précipitation de ce sel.

Le seul inconvénient de la méthode, c'est qu'il faut, pour se situer dans cette zone de pH, additionner d'alcali la solution vanadique. L'alcali est toujours un peu carbonaté et nous avons la précipitation d'une petite quantité de carbonate de baryum.

Il faut donc titrer préalablement le carbonate de la solution de soude, en additionnant de chlorure de baryum une quantité

(41) BERZÉLIUS. — *Acad. Handtl. Stockholm*, 1, 1831 ; *Ann. Chim. Phys.* (2), 47, 337, 1831.

NORBLAD. — *Bull. Soc. Chim.* (2), 23, 64, 1875 ; *Acta-Lund. Univ.*, 2, 1, 1874.

DITTE. — *C. R.* 104, 902, 1061, 1068, 1705, 1844, 1887 ; *Ann. Chim. Phys.* (6), 13, 190, 1888.

DITTE. — *C. R.* 96, 1048, 1888.

(42) MANASSE. — *Die Vanadate der Erdalkalien*. Berlin, 1886 ; *Liebigs Ann.*, 240, 23, 1887.

HEDWALL et VON SWEIGBERGCK. — *Z. Anorg. Chem.*, 108, 119, 1919.

déterminée de la solution alcaline et faire la correction correspondante sur le poids de précipité d'orthovanadate de baryum obtenu.

Pour un pH filtrat = 11, qui correspond à une alcalinité initiale 0,1 N à partir du virage de la phtaléine, nous avons trouvé, au lieu de $\frac{(\text{VO}^4)^2\text{Ba}^3}{1000} = 0 \text{ g. } 641$, des masses de précipité de 0 g. 6443 — 0 g. 6448 = 0 g. 6460.

Pour un pH filtrat = 11,8, correspondant à une alcalinité initiale 0,125 N, les masses obtenues sont de :

$$0 \text{ g. } 6392 - 0 \text{ g. } 6441.$$

Pour un pH du filtrat voisin de 13 (les indicateurs colorimétriques deviennent imprécis aux extrémités de l'échelle des pH) correspondant à une alcalinité 0,175 N, toujours à partir du virage de la phtaléine, nous avons obtenu une masse de précipité de 0 g. 645.

Or toutes ces masses de précipité sont bien égales à la masse attendue à moins de 1 % près. Cette méthode de dosage est donc satisfaisante. Précisons que nous avons toujours analysé les précipités pour nous assurer que leur composition était bien celle que semblait indiquer leur masse. Nous avons dissous le vanadate de baryum dans de l'acide acétique, précipité et dosé le baryum sous forme de sulfate au moyen d'un excès d'acide sulfurique et dosé le vanadium dans le filtrat au moyen d'une méthode manganométrique sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

V. — Dosage du vanadium par précipitation et pesée sous forme d'orthovanadate de plomb.

La méthode de dosage pondéral qui nous a semblé la meilleure est celle qui consiste à précipiter les vanadates sous forme d'orthovanadate de plomb.

Ce corps a été obtenu par voie humide par Roscoe ⁽²²⁾.

Nous prélevons 40 cc. de la solution titrée de vanadate alcalin et nous faisons varier son pH au moyen de solutions normales de soude ou d'acide acétique que nous ajoutons en quantité connue. Nous précipitons à chaud par une solution normale d'acétate de plomb. Nous obtenons l'orthovanadate de plomb pour un pH du filtrat compris entre 4 et 4,6. Nous concrétions le précipité par une brève ébullition, filtrons, lavons, brûlons le filtre. Pour arriver à une valeur finale convenable du pH, il suffit de faire préalablement virer la phtaléine à la teinte acide dans la solution vanadique alcaline, ce qui correspond sensiblement à l'existence de métavanadate alcalin dans la solution ⁽⁴³⁾. Après addition d'acétate de plomb, la précipitation d'orthovanadate de plomb s'effectue avec libération d'acide acétique qui amène le pH à la valeur indiquée précédemment.



En opérant dans ces conditions, nous avons trouvé au lieu de la masse théorique de $\frac{\text{V}^2\text{O}^5, 3\text{PbO}}{1000} = 0\text{g. } 851$ des masses d'orthovanadate de plomb de :

0 g. 8497 0 g. 8460 0 g. 8465 0 g. 8505

qui diffèrent de moins de 0,5 % de la masse attendue.

La constitution de l'orthovanadate formé a été vérifiée par analyse. Pour cela, nous l'avons dissout dans l'acide nitrique étendu et précipité le plomb à l'état de sulfate. Les résultats obtenus pour les expériences précédentes sont parfaitement concordants, compte tenu de la légère solubilité du sulfate de plomb.

Par exemple, l'expérience mentionnée précédemment qui nous avait fourni une masse de 0 g. 8505 d'orthovanadate de plomb, donne une masse correspondante de 0 g. 8980 de sulfate de plomb au lieu de 0 g. 908 attendu.

(43) DÜLLBERG. — *Z. Physik. Chem.*, **45**, 129, 175, 1903.

La solution, ayant été rendue acide et soumise à l'ébullition, se trouve exempte de carbonate et l'on n'est pas obligé de faire la correction qui s'imposait pour l'orthovanadate de baryum.

Cette méthode très simple à mettre en pratique et très précise, nous semble être la méthode pondérale à retenir pour le dosage des vanadates alcalins. Elle ne devrait être délaissée au profit de la méthode au chlorure de baryum que lorsque la solution vanadique étudiée contiendra des chlorures.

B. — MÉTHODES D'ANALYSE VOLUMÉTRIQUE.

I. — Principe des méthodes volumétriques.

Les méthodes d'analyse volumétrique des éléments à valences multiples sont basées sur les phénomènes de réduction et d'oxydation dont ces éléments sont susceptibles. S'il est possible par un réducteur donné d'atteindre un palier de réduction bien déterminé, nous pourrions dans certains cas doser la quantité du réducteur employé, dans d'autres cas réoxyder la solution au moyen d'une solution oxydante titrée après élimination du corps réducteur employé.

Il ne convient pas d'employer le métavanadate d'ammonium pour préparer la solution titrée vanadique dont nous nous servons au cours de ces essais. En effet, la présence de l'ion NH_4^+ facilement oxydable serait susceptible de fausser certains résultats. Par exemple, le dégagement de brome d'un essai de réduction par l'acide bromhydrique doit à priori oxyder l'ammoniac. Pour éviter cet inconvénient, nous nous sommes servi du métavanadate de sodium commercial.

II. — Métavanadate de sodium commercial.

C'est une poudre blanche, très fine, facilement soluble dans l'eau.

Nous l'avons analysé en précipitant l'anhydride vanadique sous forme d'orthovanadate de plomb. Voici le mode opératoire d'une de nos expériences.

Nous prélevons 0 g. 3027 du vanadate de sodium à analyser. Nous le chauffons vers 200° dans une capsule et constatons après refroidissement, une diminution de masse de 0 g. 0332 correspondant à l'eau contenue dans le produit. Nous dissolvons le produit dans 40 cc. environ d'eau distillée. Il présente une réaction basique à la phtaléine, ce qui indique déjà qu'il y a excès de soude par rapport à la composition du métavanadate ⁽⁴³⁾.

La phtaléine vire par addition de 10 cc. d'acide acétique décinormal, ce qui indique une masse d'oxyde de sodium de 0 g. 031 en excès sur le métavanadate.

Nous traitons alors à chaud par 12 cc. d'acétate de plomb 0,68 N et nous maintenons l'ébullition quelques minutes. Le précipité rosé d'orthovanadate de plomb se concrète et la filtration consécutive est rapide. Nous rinçons jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trace de plomb dans les eaux de rinçage. Nous brûlons alors le filtre dans un creuset taré en silice.

La masse du précipité est de 0 g. 826. A cette masse d'orthovanadate de plomb correspond une masse de 0 g. 178 d'anhydride vanadique et une masse de 0 g. 060 d'oxyde de sodium dans le métavanadate alcalin. En définitive, nous trouvons dans le produit analysé de masse 0 g. 3027.

0 g. 178 d'anhydride vanadique, soit 58,8 %	
0 g. 091 d'oxyde de sodium	— 30,3 %
0 g. 0332 d'eau	— 10,9 %

et le total des masses partielles 0 g. 3022 différé d'une quantité négligeable de la masse totale analysée 0 g. 3027.

Le vanadate commercial présenté comme métavanadate est donc en réalité beaucoup plus riche qu'il ne le faudrait en oxyde de sodium. C'est un mélange en quantités à peu près équimoléculaires de méta et de pyrovanadates.

L'analyse d'un produit commercial vendu sous le nom d'orthovanadate de sodium, et dont nous nous sommes d'ailleurs très peu servi, a révélé qu'il contenait 5,08 % de carbonate de sodium et 51,9 % d'eau.

Ces produits commerciaux diffèrent donc sensiblement de la composition que leur attribue leur étiquette.

III. — Réduction par l'anhydride sulfureux.

Oxydation par le permanganate de potassium.

Il est une méthode de dosage volumétrique du vanadium dont l'autorité est bien établie (44). C'est celle consistant à réduire une solution vanadique acidifiée par l'acide sulfurique au moyen d'un courant d'anhydride sulfureux. L'anhydride sulfureux en excès est chassé par ébullition. Le degré de réduction atteint est celui du vanadium hypovanadique V^2O^4 dans de très larges limites d'acidité, de température, de durée de passage de l'anhydride sulfureux. En réoxydant le vanadium de l'état hypovanadique à l'état vanadique au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium, il est possible de le doser, conformément aux équations schématiques suivantes :



(44) EDGAR. — *Z. Anorg. Chem.*, **58**, 375, 74, 1908 ; **61**, 280, **62**, 77, 1909 ; *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 1297, 2369, 1916.

LUNDELL et KNOWLES. — *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 1560, 1921.

DEL FRESNO et VALDES. — *An. Soc. Espan. Fis. Quim.*, **27**, 368, 1929.

Nous avons prélevé à plusieurs reprises 40 cc. d'une liqueur vanadique de titre $\frac{V^2O^5}{40 \text{ litres}}$ mol. gr. contenant donc $\frac{V^2O^5}{1000}$; l'acidification par quatre ou cinq cc. d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau fait virer au jaune la liqueur incolore. Nous laissons passer pendant cinq minutes un courant d'anhydride sulfureux provenant d'un siphon d'anhydride liquide. La liqueur prend une belle teinte bleue. Nous la portons dix minutes à l'ébullition pour chasser l'excès de gaz sulfureux. Les volumes de permanganate décinormal nécessaire pour la réoxydation en anhydride vanadique ont toujours été compris entre 19 cc. 9 et 20 cc. 1. Nous avons donc atteint exactement le vanadium tétravalent.

La fin de l'oxydation est indiquée par la persistance de la coloration due à la dernière goutte de permanganate. Le virage exige un certain entraînement pour être saisi avec netteté, car l'on passe de la teinte jaune de la liqueur vanadique à une teinte orangée due à la superposition du rose permanganique au jaune vanadique. Il est un peu plus sensible à chaud qu'à froid. L'excès de permanganate qui a fourni la coloration ne subsiste jamais plus de quelques minutes dans la liqueur.

Les solutions acides de vanadium ne sont en effet, très stables ni au degré vanadique, ni au degré hypovanadique, mais à un degré intermédiaire. Cependant, en opérant assez rapidement, on peut, sans se mettre à l'abri de l'air, obtenir une précision suffisante. Les vérifications des analyses pondérales par dosage volumétrique ont fourni une bonne concordance.

Cette méthode de dosage du vanadium, simple, rapide, précise, sera employée par nous, toutes les fois qu'il nous sera possible d'avoir le vanadium en solution sulfurique sans acides chlorhydrique ou nitrique.

Remarque. — Les solutions sulfuriques de vanadium pentavalent sont jaunes ; celles de vanadium tétravalent sont bleues. Abandonnées, toutes ces solutions verdissent par réduction avec dégagement d'oxygène ou par oxydation avec dégagement de

gaz sulfureux. La proportion de vanadium tétravalent à l'équilibre varie de 55 à 66 % suivant les auteurs ⁽⁴⁵⁾.

Les résidus de solutions vanadiques abandonnés durant trois mois en solution sulfurique et acétique 4,6 N nous ont donné une proportion de vanadium tétravalent de 13 %, la concentration totale en vanadium étant d'environ $\frac{1 \text{ gr.}}{1000}$.

IV. — Réduction par l'acide chlorhydrique.

Dosage du chlore libéré.

Divers auteurs indiquent que l'action de l'acide chlorhydrique permet d'atteindre le degré hypovanadique ⁽⁴⁶⁾. Nos observations relatives à l'emploi de l'acide chlorhydrique ne concordent pas avec les leurs.

Nous avons pesé une quantité de vanadate de sodium voisine de 0 g. 3 (exactement déterminée pour chaque expérience) et nous l'avons chauffée deux heures à l'ébullition avec 100 cc. d'une solution chlorhydrique 1,5 N et 3,5 N. Les produits dégagés sont reçus dans 20 cc. d'une solution d'iodure de potassium 0,2 N additionnée d'empois d'amidon. Un entonnoir à robinet nous permet de maintenir le niveau du liquide constant par addition d'eau au cours de l'ébullition, et un réfrigérant assure la condensation des vapeurs dégagées.

Dans le premier cas, nous n'avons eu absolument aucune trace d'iode libéré. Dans le deuxième cas, la solution vanadique a légèrement verdi et l'empois bleui. L'iode libéré a été réduit par 2 cc. d'une solution décimale de thiosulfate de sodium. Le dégagement de chlore et la réduction sont donc insignifiants. Nous n'avons pas estimé pouvoir dépasser la concentra-

(45) AUGER. — *C. R.* **172**, 1355, 1921 ; **173**, 306, 1921.

SIEVERTS et MULLER. — *Z. Anorg. Chem.*, **173**, 313, 1928.

(46) SCHAAAL. — *Ind. Eng. Chemistry*, **13**, 698, 1921.

GOOCH et STOCKEY. — *Chem. News*, **87**, 133, 1903.

tion en HCl 3,5 N. En effet, dans une série d'expériences préliminaires nous avons porté à l'ébullition durant deux heures des solutions chlorhydriques N, 2N, 3N, 4N, en maintenant le niveau constant et en recueillant le distillat dans 20 cc. d'iodure de potassium 0,2N additionné d'empois d'amidon. Dans les trois premières expériences il n'y a pas eu libération d'iode. Dans la quatrième, l'empois a bleui et sa décoloration a exigé 0 cc. 2 de la solution de thiosulfate de sodium.

En définitive, il ne semble pas possible d'atteindre par l'acide chlorhydrique un degré de réduction sensible et défini.

V. — Réduction par l'acide bromhydrique.

Dosage du brome libéré.

Gooch et Curtis ⁽⁴⁷⁾ indiquent que l'action de l'acide bromhydrique sur les composés vanadiques leur permet d'atteindre le degré vanadeux. Silberstein ⁽⁴⁸⁾ en usant du même réducteur n'arrive qu'au degré hypovanadique.

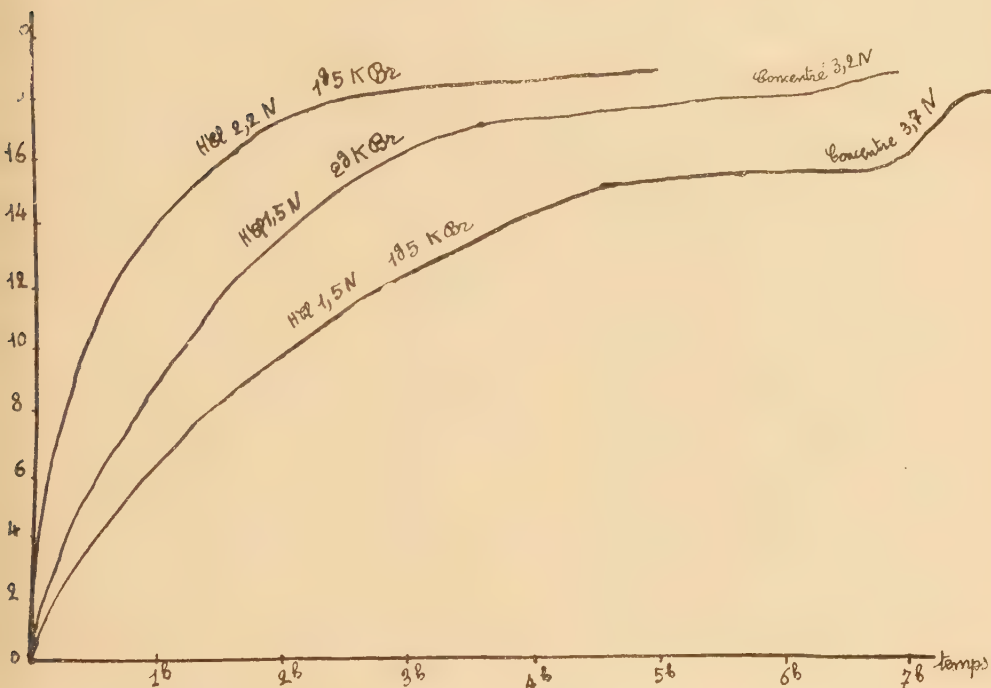
Nous avons étudié cette réduction en nous servant du même appareil que pour les essais sur l'acide chlorhydrique. Nous avons chauffé durant un laps de temps de quatre heures environ une solution chlorhydrique de volume 100 cc. environ, de titre déterminé pour chaque expérience, avec une quantité exactement pesée de vanadate de sodium voisine de 0 g. 3, et une quantité de bromure de potassium de 1 g. environ. Nous avons fait des expériences pour des titres de la solution chlorhydrique de 1,5N, 2N, 2,5N, 3N, 3,5N. Nous avons préalablement vérifié que le chauffage d'une solution chlorhydrique avec 1 g. 5 de bromure de potassium, sans vanadate, ne commençait à libérer de l'iode

(47) GOOCH et CURTIS. — *Z. Anorg. Chem.*, **38**, 246, 1904 ; *Am. J. Sc.* (1), **17**, 41, 1904.

(48) SILBERSTEIN. — *Chemist. Analyst.*, **18**, 2, 11, 1929.

dans le distillat, qu'à partir du titre chlorhydrique 4N. Il faut dans ces dernières conditions 0 cc. 5 de thiosulfate de sodium normal pour réduire l'iode libéré.

Au cours des expériences de réduction du vanadium penta-



Réduction de l'anhydride vanadique par l'acide bromhydrique

valent par l'acide bromhydrique, on constate dès le début de l'ébullition un abondant dégagement de brome.

Voici des exemples d'expériences effectuées avec un appareil entièrement en verre, fermant par bouchon rodé. La quantité de vanadate de sodium utilisée a toujours été de 0 g. 305, représentant une masse d'anhydride vanadique de 0 g. 179. Nous avons neutralisé au fur et à mesure l'iode, libéré par du thiosulfate de sodium N/10 en présence d'empois d'amidon. La réduction au degré hypovanadique correspond pour 0 g. 179

d'anhydride vanadique à un volume de 19 cc. 7 de la solution de thiosulfate. Voici ,en fonction du temps et de l'acidité, les quantités de thiosulfate employées sous forme de tableau :

Nombre de cc. de $S^2O^3Na^2$ N/10			
Temps écoulé	Acide 2,2N KBr 1 g. 5	Acide 1,5N KBr 2 g.	Acide 1,5N KBr 1 g. 5
15'	6,5	4	2,5
30'	10,3	6	4
1 h.	13,5	8,8	6,3
1 h. 30	15,8	11,3	8,2
2 h.	17,7	14,3	10,5
3 h.	18,5	16,5	12,5
4 h.	18,8	17,6	14,5
5 h.	19	18	15,2
		conc. à 3,2N	conc. à 3,7N
6 h.	19,1	18,8	18,2

La vitesse de réduction croit avec l'acidité et avec la quantité de bromure de potassium utilisé. La quantité maxima de thiosulfate N/10 utilisé, 19 cc. 1, correspond à $\frac{191}{197} = 0,97$ atome d'oxygène perdu par une molécule d'anhydride vanadique ; à 3 % près, nous atteignons donc le palier hypovanadique. Quand la vitesse de réduction devient faible, une augmentation de concentration permet de la faire croître. La liqueur réduite devient bleue. Il ne semble en aucune façon possible d'atteindre le degré vanadeux indiqué par Gooch et Curtis.

VI. — Réduction par l'acide iodhydrique.

Dosage de l'iode libéré.

Nous avons employé le même appareil que précédemment ; mais nous avons ajouté l'iodure de potassium sous forme de 50 cc. d'une solution 0,2N. Nous avons recueilli l'iode libéré dans 30 cc. d'une solution titrée de thiosulfate de sodium, additionnée d'un gramme environ de bicarbonate de sodium destiné à neutraliser l'acide chlorhydrique pouvant être entraîné. L'iode est ensuite dosé par différence. Il n'avait pas été nécessaire d'ajouter du bicarbonate de sodium dans les tentatives de réduction par les acides chlorhydrique et bromhydrique parce que l'acide chlorhydrique entraîné n'y libère l'acide thiosulfurique que pendant un temps trop court pour suffire à sa décomposition.

Préalablement nous avons vérifié que l'iodure de potassium porté à l'ébullition en liqueur chlorhydrique 2N et 3N ne libérait pas l'iode, mais qu'en liqueur chlorhydrique 4N il en libérait une faible quantité réduite par 0 cc. 1 de thiosulfate décimal au bout d'une heure d'ébullition. Nous ferons donc les essais en liqueur chlorhydrique 2N et 3N.

Ici encore Gooch et Curtis ⁽⁴⁷⁾ prétendent atteindre le degré vanadeux, tandis que Silberstein ⁽⁴⁸⁾ n'indique que le degré hypovanadique ainsi que Ramsay ⁽⁴⁹⁾, Roesch ⁽⁵⁰⁾ et Wertz ⁽⁵¹⁾.

Nous avons constaté, rapporté à une molécule d'anhydride vanadique, un dégagement de 0,82 à 0,94 molécule d'iode pour une solution 2N chlorhydrique et un dégagement de 0,86 à 1 molécule d'iode pour une solution 3N chlorhydrique. Il appa-

(49) RAMSAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1138, 1927.

(50) ROESCH et WERTZ. — *Z. Anal. Chem.*, **73**, 352, 1928.

(51) WERTZ. — *Z. Anal. Chem.*, **81**, 448, 1930 ; *Analyst.* **55**, 769, 1930 ; *Z. Anal. Chem.*, **83**, 161, 1931.

rait que, dans le cas de l'acide iodhydrique, comme dans celui de l'acide bromhydrique, c'est bien le degré de réduction hypovanadique qui est atteint.

Les expérimentateurs qui ont cru atteindre le degré vanadeux ont dû opérer en solution trop acide et il y a eu dissociation de l'iodure de potassium.

VII. — Réduction par le zinc.

Oxydation par le permanganate de potassium.

L'action du zinc sur les solutions acides d'anhydride vanadique conduit à des résultats extrêmement contradictoires quand on passe en revue les divers auteurs.

Selon Roscoe ⁽⁵²⁾, Gooch et Gilbert ⁽⁵³⁾, on atteindrait le degré hypovanadeux ; selon Glasmann ⁽⁵⁴⁾, ce serait le degré vanadeux ; selon Gooch et Edgard ⁽⁵⁵⁾, le degré hypovanadique.

Nous avons d'abord fait un titrage témoin pour nous assurer de la pureté du zinc employé. 5 g. de zinc en pastilles sont dissous dans 9 cc. d'acide sulfurique concentré, étendus à 50 cc. Il suffit de 0 cc. 1 de permanganate N/10 pour que la liqueur conserve une teinte rouge persistante.

Nous avons ensuite effectué des réductions sur 20 cc. de solution de vanadate d'ammonium N/20 en faisant varier les masses employées d'acide sulfurique et de zinc.

La réaction débute à froid mais atteint rapidement une température élevée.

Une réduction au degré hypovanadeux exigerait 30 cc. de permanganate de potassium N/10, au degré vanadeux 20 cc., au degré hypovanadique 10 cc.

(52) ROSCOE. — *Liebigs Ann. Suppl.* **6**, 77 — 7, 70 — 8, 95.

(53) GOOCH et GILBERT. — *Z. Anorg. Chem.*, **35**, 420, 1903.

(54) GLASMANN. — *Ber.* **38**, 600, 1905.

(55) GOOCH et EDGAR. — *Z. Anorg. Chem.*, **58**, 39, 1908.

Voici en un tableau synoptique les plus caractéristiques des résultats obtenus.

	Volume total	Vol. SO^4H^2 concentré	Masse Zn	Durée de la réduction	Nombre de cc. $\text{MnO}^4\text{K N}/10$	cc. SO^4H^2 g Zn
1	170 cc.	27 cc.	15 g.	1 h. 40	20 cc. 0	1,8
2	320 cc.	54 cc.	30 g.	3 h.	20 cc. 1	1,8
3	120 cc.	18 cc.	10 g.	1 h. 50	20 cc. 6	1,8
4	220 cc.	36 cc.	20 g.	3 h. 15	20 cc. 5	1,8
5	30 cc.	1 cc. 8	1 g.	1 h. 20	20 cc. 5	1,8
6	40 cc.	3 cc. 6	2 g.	2 h. 30	20 cc. 0	1,8
7	60 cc.	7 cc. 2	4 g.	2 h.	20 cc. 0	1,8
8	70 cc.	9 cc.	5 g.	1 h. 45	19 cc. 9	1,8
9	120 cc.	18 cc.	10 g.	3 h.	20 cc.	1,8
10	90 cc.	12 cc. 6	7 g.	1 h. 45	20 cc. 2	1,8
11	160 cc.	25 cc. 2	14 g.	3 h.	19 cc. 8	1,8
12	90 cc.	5 cc. 4	1 g.	40 minutes	11 cc. 2	1,8
13	90 cc.	5 cc. 4	2 g.	55 minutes	10 cc. 8	2,7
14	110 cc.	9 cc.	2 g.	40 minutes	12 cc. 4	4,5
15	110 cc.	9 cc.	4 g.	1 heure	13 cc. 5	2,25

Nous avons fait varier considérablement les quantités d'acide sulfurique (1 cc. 8 à 54 cc.) et de zinc (1 g. à 30 g.) réagissant sur une même quantité d'anhydride vanadique. Nous constatons que, à l'exception des expériences 12, 13, 14 et 15, nous aboutissons toujours au degré vanadeux.

Les quatre dernières expériences ont été menées en augmentant le rapport de la quantité d'acide sulfurique à la quantité de zinc. Elles ont été plus rapides et la réduction n'a été que

partielle, intermédiaire entre les degrés vanadeux et hypovanadique. Tant que ce rapport a été égal à 1,8, la réduction a duré plus d'une heure et a régulièrement conduit au degré vanadeux. Dès que ce rapport dépasse 2, la réduction a une durée ne dépassant plus une heure et n'est que partielle.

Nous nous trouvons donc en accord avec Glasmann et en opposition avec les autres expérimentateurs.

De l'ensemble de cette étude des méthodes volumétriques, nous tirerons les conclusions suivantes :

1^o L'action de l'acide chlorhydrique ne saurait fournir une méthode de dosage ;

2^o Les actions des acides bromhydrique et iodhydrique fournissent des méthodes de dosage longues, imprécises (la lenteur de la réaction enlève toute certitude sur l'arrivée au terme) et très délicates.

3^o L'action du zinc peut fournir une méthode de dosage, à la condition de choisir convenablement le rapport des quantités d'acide sulfurique et de zinc réagissant pour que la réaction soit assez longue.

4^o L'action de l'anhydride sulfureux fournit la méthode de choix simple et rapide de dosage de l'anhydride vanadique en solution sulfurique ou acétique.

CHAPITRE II

LES VANADATES ALCALINS

Obtention des vanadates alcalins par cristallisation.

A peu d'exceptions près, tous les vanadates alcalins sont solubles dans l'eau. Aussi les obtiendrons-nous par cristallisation à partir de solutions de pH déterminés.

La cristallisation a été pratiquée en plaçant dans une armoire-dessiccateur à potasse et acide sulfurique, toute la série des solutions de pH différents se rapportant aux vanadates d'un même métal. La cristallisation durait de un à deux mois. La présence d'acide sulfurique et de potasse dans l'armoire-dessiccateur a pour but d'éliminer, outre la vapeur d'eau, toutes les vapeurs basiques ou acides de l'armoire.

Les produits, jetés sur un filtre Büchner, ont été rincés à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Quand les vanadates n'ont pas été extrêmement solubles, il nous a été possible de pratiquer une cristallisation fractionnée. Quand ils sont très solubles, nous avons été amenés à évaporer complètement le liquide et à effectuer ensuite un triage à la pince.

M. Chatelain, maître de conférences de minéralogie, a bien voulu examiner quelques-uns des cristaux obtenus et déterminer, quand ce fut possible, le système cristallin. Nous l'en remercions vivement.

A. — LES VANADATES D'AMMONIUM.

Données bibliographiques.

La bibliographie relative aux vanadates d'ammonium fait mention de six corps correspondants aux valeurs de p : 1, 2/3, 1/2, 3/7, 2/5, 1/3. Le premier de ces composés, le métavanadate d'ammonium V^2O^5 , $(NH^4)^2O$, est bien étudié et bien connu ; nous en avons abondamment parlé au début du premier chapitre. Le sel $3V^2O^5$, $2(NH^4)^2O$, 4 ou $6H^2O$ est signalé par Ditte⁽⁵⁶⁾. Le bivanadate $2V^2O^5$, $(NH^4)^2O$ 1, 2, 3 ou $4H^2O$ et le trivanadate $3V^2O^5$, $(NH^4)^2O$ anhydre sont indiqués par Lachartre⁽⁵⁷⁾ ; il obtient le bivanadate à ses divers degrés d'hydratation par action de l'acide acétique à froid (à l'exclusion des acides minéraux) sur le métavanadate et le trivanadate en pratiquant cette même opération à chaud. Les deux sels intermédiaires $7V^2O^5$, $3(NH^4)^2O$, $2H^2O$ et $5V^2O^5$, $2(NH^4)^2O$, $10H^2O$ sont signalés par Rammelsberg⁽⁵⁸⁾. Le traité de cristallographie de Groth mentionne uniquement le bivanadate à $4H^2O$ qui cristallise dans le système triclinique holoèdre et le sel $5V^2O^5$, $2(NH^4)^2O$, $10H^2O$ affecté d'une façon incertaine au système quadratique holoèdre.

Obtention des vanadates d'ammonium.

Pour étudier la formation possible de ces divers corps en solution, nous avons mis dans notre armoire-dessicateur seize bêchers contenant avec 50 cc. de métavanadate d'ammonium $N/25$ des quantités variables d'acide acétique et d'ammoniaque.

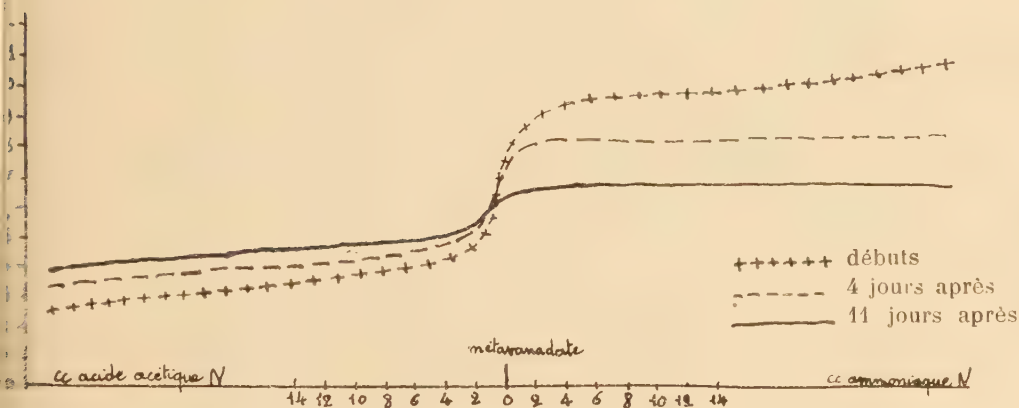
(56) DITTE. — *C. R.*, **102**, 918 ; *Ann. Chim. Phys.* (6), **13**, 190, 1888.

(57) LACHARTRE. — *Bull. Soc. Chim.* (4), **35**, 321, 1924.

(58) RAMMELSBERG. — *Sitzber. Akad. Berlin*, 3, 1883 ; *Wied. Ann.*, **20**, 938, 1883.

Ces solutions ayant été abandonnées ainsi que nous l'avons exposé, nous avons constaté au cours de plusieurs mesures ultérieures une tendance à l'égalisation des pH vers la valeur 6.

L'échelle de pH qui s'étendait initialement de 2,2 à 11,5, s'est resserrée de 3,5 à 6,8 par absorption des vapeurs d'acide acétique par la potasse et d'ammoniac par l'acide sulfurique. En



Nivellement du pH des solutions de vanadates d'ammonium.

particulier, les pH de toutes les solutions plus riches en ammoniac que le métavanadate sont tombés au bout de onze jours à la valeur 6,8 du pH d'une solution de métavanadate. Trente-deux jours après apparaissaient les premiers cristaux orangés-rouges. Dans les essais 7 à 16, des flocons blancs peu abondants, à l'aspect de moisissures, se formaient simultanément dans le liquide. Au bout de quarante-cinq jours il ne restait plus que quelques gouttes d'eau-mère dans chaque bécber. Nous avons alors prélevé les cristaux formés et les avons lavés à l'alcool puis à l'éther.

Analyse des vanadates d'ammonium.

Nous avons analysé chacun de ces produits de la manière suivante : une quantité pesée du produit a été placée dans un petit ballon muni d'un tube à dégagement ; nous y ajoutons de l'eau jusqu'à mi-hauteur du ballon, soit 50 cc. et quatre pastilles de potasse. Le tube à dégagement arrive dans un bécber contenant 20 cc. d'acide sulfurique N/100. Nous faisons bouillir quelques minutes et dosons l'ammoniaque par différence au moyen de soude N/100. Nous recueillons le résidu vanadique du ballon, l'acidifions par l'acide sulfurique et dosons le vanadium par le permanganate N/100 après réduction préalable par l'anhydride sulfureux.

La masse de l'eau est obtenue par différence.

Notre méthode appliquée à un métavanadate d'ammonium commercial a donné V_2O_5 0,97 $(NH_4)_2O$ 0,08 H_2O . Elle est donc suffisamment précise.

Vanadates d'ammonium obtenus.

N° de l'essai	CH_3CO^2H	pH	p
1	10 cc. pur	2,2	0,51
2	1 cc. pur	3,3	0,46
3	8 cc. N	3,9	0,50
4	3 cc. N	4,4	0,49
5	2 cc. N	4,7	0,50
6	1 cc. N	5,7	0,52
7		6,8	0,49 et 1
	NH_4OH		
8	1 cc. N	8,7	0,50 et 1
9	2 cc. N	9	0,51 et 1
10	3 cc. N	9,3	0,49 et 1
11	4 cc. N	9,5	0,50 et 1
12	5 cc. N	9,6	0,50 et 1
13	8 cc. N	9,9	0,50 et 1
14	10 cc. N	10	0,52 et 1
15	5 cc. 4 9,2N	10,5	0,50 et 1
16	21 cc. 6 9,2N	11,5	0,51 et 1

Tous les produits rouges que nous avons obtenus sont des bivanadates dont le degré d'hydratation varie.

Le produit de l'essai 1 se différencie nettement des autres à l'examen optique : il est formé de prismes simples tricliniques holoèdres. Les autres produits semblent aussi tricliniques mais portent de nombreuses troncatures.

1^o Les petits flocons blancs obtenus de l'essai 7 à l'essai 16 étaient en quantité insuffisante pour être analysés. Leurs conditions d'obtention et leur examen optique révèlent que nous avons affaire au métavanadate V^2O^5 , $(NH^4)^2O$.

2^o Les cristaux beiges du produit de l'essai 1 qui se retrouvent en petite quantité aux essais 6 et 16 sont constitués par de l'hexavanadate trimétallique anhydre $V^6O^{17}H (NH^4)^3$. L'emploi de la formule d'hexavanadate, préconisée par Dülberg, conduit à des nombres entiers de molécules d'eau.

3^o Les cristaux tricliniques rouges, abondants dans les essais 4, 9 et 10, sont constitués par le monohydrate du même sel $V^6O^{17}H(NH^4)^3H^2O$.

4^o Les plaques orangées obtenues des essais 2 à 16 en cristaux isolés ou groupés en hexagones sont le dihydrate $V^6O^{17}H(NH^4)^3 2H^2O$.

5^o Les cristaux orangés rouges groupés en trémies obliques des essais 5 à 13 sont constitués par le trihydrate $V^6O^{17}H(NH^4)^3 3H^2O$.

6^o Enfin les petits cristaux jaunes que nous trouvons dans tous les essais à partir de 5 sont le tétrahydrate $V^6O^{17}H(NH^4)^3 4H^2O$.

Nous avons vérifié que la solution de bivanadate d'ammonium portée à l'ébullition se décompose en précipitant du trivanadate $3V^2O^5(NH^4)^2O 1,5H^2O$, ainsi que l'a signalé Lachartre.

B. — LES VANADATES DE POTASSIUM.

Données bibliographiques.

Les vanadates de potassium décrits sont très nombreux ; les différents auteurs ne signalent pas moins de douze sels dont la plupart se présentent avec divers degrés d'hydratation.

V^2O_5 , $4K^2O$, $20H^2O$ est indiqué par Ditte ⁽⁵⁹⁾ qui l'obtiendrait par évaporation d'une solution de pentoxyde dans un grand excès d'alcali.

L'orthovanadate anhydre, ennea ou dodécahydraté, obtenu par fusion de quantités calculées d'anhydride vanadique et d'alcali, est signalé par Rammelsberg ⁽⁶⁰⁾, par Norblad ⁽⁶¹⁾ et par Ditte ⁽⁵⁹⁾.

Le pyrovanadate à $3H^2O$ est signalé par Norblad ⁽⁶¹⁾, Rammelsberg ⁽⁵⁸⁾. Selon Ditte ⁽⁵⁹⁾, il existerait anhydre et tétrahydraté.

Rammelsberg ⁽⁵⁸⁾ indique le sel $4V^2O_5$, $5K^2O$, $7H^2O$ obtenu par addition d'acide acétique à une solution potassique d'anhydride vanadique de façon que la coloration produite disparaisse toujours par chauffage.

Le métavanadate anhydre ⁽⁶¹⁾ ou hydraté avec 1⁽⁶¹⁾ ; 1,25 ; 1,5 ; 2 ; 3 ⁽⁵⁹⁾ ou 7 ⁽⁶⁰⁾ molécules d'eau, est fourni par Ditte, Norblad et Rammelsberg.

Ephraïm ⁽⁶²⁾ signale le vanadate de composition $12V^2O_5$, $11K^2O$, $3,5H^2O$; Rammelsberg ⁽⁶⁰⁾, Ditte ⁽⁵⁹⁾ et Motylewski ⁽⁶³⁾

(59) DITTE. — *C. R.* **104**, 902, 1061, 1068, 1705, 1844, 1887 ; *Ann. Chim. Phys.* (6), **13**, 190, 1888.

(60) RAMMELSBURG. — *Sitzber. Akad. Berlin*, **3**, 1883 ; *Wied. Ann.*, **20**, 938, 1883.

(61) NORBLAD. — *Bull. Soc. Chim.* (2), **23**, 64, 1875 ; *Liebigs Ann.*, **240**, 41, 1887.

(62) ÉPHTAÏM. — *Z. Anorg. Chem.*, **35**, 75, 1903.

(63) MOTYLEWSKI. — *Z. Anorg. Chem.*, **33**, 410, 1904.

l'hexavanadate $3V_2O_5, 2K_2O$ di ou hexahydraté ; Radau ⁽⁶⁴⁾ et Fock ⁽⁶⁵⁾ le vanadate de composition $5V_2O_5, 3K_2O, 10H_2O$ monoclinique ; Norblad ⁽⁶¹⁾, Rammelsberg ⁽⁶⁰⁾, Berzélius ⁽²¹⁾, Radau ⁽⁶⁴⁾, Ephraïm ⁽⁶²⁾ et Ditte ⁽⁵⁹⁾ le bivanadate $2V_2O_5, K_2O$ hydraté à 3, 3,5, 4, 6, 8 ou 10 molécules d'eau ; Manasse ⁽⁴²⁾ $5V_2O_5, 2K_2O, 12H_2O$; Ditte ⁽⁵⁹⁾ et Norblad ⁽⁶⁶⁾ le trivanadate $3V_2O_5, K_2O$ anhydre mono, penta- ou hexahydraté ; Ephraïm ⁽⁶²⁾ et Jena ⁽⁶⁷⁾ un tétra vanadate $4V_2O_5, K_2O$ hydraté à 1,5 molécules d'eau.

Obtention des vanadates de potassium.

Nous avons disposé dans l'armoire-dessiccateur, seize bêchers contenant 25 cc. d'une solution 0,64 N de métavanadate de potassium avec une quantité variable d'acide chlorhydrique ou de potasse en solutions normales pour faire varier le pH. Nous avons obtenu la solution de métavanadate de potassium en faisant bouillir la dissolution aqueuse de la quantité nécessaire de potasse avec la quantité calculée de métavanadate d'ammonium.

Dans les six premières solutions, l'addition d'acide chlorhydrique s'accompagne d'un précipité rouge grenu que nous avons mis de côté dans chaque cas. C'est le pH du filtrat que nous donnons.

Analyse des vanadates de potassium.

Nos analyses sont effectuées de la manière suivante : une masse donnée du corps à analyser est calcinée ; la différence entre la masse initiale et la masse finale donne la masse d'eau contenue. Le produit est dissout dans quelques centimètres cubes

(64) RADAU. — *Beitrag zur Kenntniss Vanadinsaurer Salze Königsberg*, 1883 ; *Liebigs Ann.*, **251**, 114, 1889.

(65) FOCK. — *Z. Kryst.*, **17**, 1, 1890.

(66) NORBLAD. — *Upsala Univ. Årsskr.*, 1873.

(67) JÉNA. — *Über Verbindungen Welche Vanadinsäure und Tellurigsäure enthalten*-Giessen, 1907.

d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, puis, additionné des eaux de rinçage de la capsule, il est réduit par l'anhydride sulfureux. Après un quart d'heure d'ébullition pour chasser l'excès d'anhydride sulfureux, le vanadium est dosé par du permanganate de potassium en solution N/10. La masse de l'oxyde de potassium est obtenue par différence.

Vanadates de potassium obtenus.

Voici les quantités de produits ajoutés, les pH obtenus et les valeurs de p :

N ^o des essais	HCl N	pH	p
1	12 cc.	2,9	0,20
2	10 cc.	2,9	0,30
3	8 cc.	5,6	0,30 et 0,63
4	6 cc.	6.	0,63
5	4 cc.	6,4	0,55 et 0,97
6	2 cc.	6,8	0,70 et 1,04
7	rien	8,1	1,05

N ^o des essais	KOH N	pH	p
8	2	9,1	1,03
9	8	9,9	0,96
10	16	10,5	1,01
11	24	11,6	0,98
12	32	12	1,01
13	40	12,4	1,0
14	48	12,7	0,97
15	56	12,9	0,98
16	64	13,1	0,97

Les produits que nous obtenons par évaporation et cristallisation ou précipitation ont des compositions beaucoup moins variées que celles indiquées par la bibliographie.

1⁰ *Métavanadate de potassium.*

De l'essai 5 à l'essai 16 inclus, il cristallise le métavanadate anhydre V_2O_5 , K_2O , à l'exclusion de tout produit plus basique, ortho, pyro ou autres. La composition de la solution 16 de $pH = 13,1$ correspond pourtant à 5 molécules d'oxyde de potassium pour une d'anhydride vanadique. C'est cependant le métavanadate qui se forme, accompagné de gros cristaux de carbonate que nous avons séparés à la pince.

Le métavanadate de potassium anhydre qui cristallise dans la vaste zone de pH comprise entre 6,4 et 13,1 est une poudre cristalline blanche, de formule et d'aspect identiques à ceux du métavanadate d'ammonium. Par chauffage il jaunit. Norblad ⁽⁶¹⁾ indiquait qu'il devenait rouge brique, ce que nous n'avons pas constaté. Le métavanadate de potassium fond en donnant vers 500° un liquide jaune qui se solidifie par refroidissement, en un solide blanc.

Les auteurs qui ont décrit des sels plus basiques préparés par fusion des oxydes ont eu sans doute affaire à un mélange de métavanadate et d'oxyde basique en excès. Dans le cas de l'ammonium, où le produit pouvait être obtenu uniquement par cristallisation, et non par fusion des oxydes, on n'a jamais décrit de produit plus basique que le métavanadate.

Dans l'essai 7, nous avons obtenu, outre le métavanadate, quelques cristaux rouges orangés en trop petite quantité pour être dosés.

2⁰ *Hexavanadate tétramétallique de potassium.*

Dans l'essai 6, nous obtenons, outre le métavanadate déjà signalé, des cristaux plats, oranges à reflets verts, appartenant vraisemblablement au système clinorhombique holoèdre. Leur analyse leur fait attribuer la formule $3V_2O_5$, $2K_2O$, $6H_2O$, produit signalé par Ditte ⁽⁵⁹⁾.

3^o *Bivanadate de potassium.*

Le précipité rouge apparu lors de l'acidification de cette solution 6 avait été trop peu abondant pour pouvoir être recueilli. Le précipité analogue obtenu à l'essai 5 a été notablement plus abondant. Recueilli et analysé, il correspond à la formule $2V^2O^5$, K^2O , $6H^2O$. Le bivanadate à $4H^2O$ indiqué comme un produit cristallisé (65), a été obtenu par nous en traitant à l'ébullition une solution de métavanadate de potassium par de l'acide acétique puis en faisant cristalliser par refroidissement.

4^o *Vanadate* $5V^2O^5$, $3K^2O$, $10H^2O$.

Là cristallisation des essais 3 et 4 nous donne des cristaux orangés rouges de composition $5V^2O^5$, $3K^2O$, $10H^2O$.

Ce sel a été préparé par Radau (64) et étudié par Fock (65). Le traité de cristallographie de Groth en signale deux variétés appartenant toutes deux au système clinorhombique holoèdre :

α) une variété stable avec troncatures portant sur les arêtes b et d et d'angle $\beta = 101^{\circ}50$. C'est cette variété que nous avons obtenu à l'essai 4 (pH = 6) et que nous avons pu identifier exactement.

β) une variété métastable sans troncatures, d'angle $\beta = 117^{\circ}40$ variété que nous avons obtenu à l'essai 3 (pH = 5,6). Nous expliquerons au chapitre VI comment ce sel précipite en milieu plus acide que le bivanadate.

5^o *Vanadate* $10V^2O^5$, $3K^2O$, $7H^2O$.

Le précipité rouge de l'essai 4 était inappréciable ; celui de l'essai 3, très abondant, répond à la formule $10V^2O^5$, $3K^2O$, $7H^2O$ qui n'a pas été signalée. Nous trouvons la même composition pour le précipité très abondant de l'essai 2. Ce produit est distinct du trivanadate qui précipite par ébullition d'une solution acétique de métavanadate de potassium $3V^2O^5$, K^2O , $5H^2O$ et qui est un produit cristallin orangé.

6^o *Vanadate* $5V^2O^5$, K^2O , $7H^2O$.

Le précipité de l'essai 1 répond à la composition $5V^2O^5$, K^2O , $7H^2O$. L'évaporation des solutions 1 et 2 ne nous a donné qu'une laque jaune très riche en chlorure de potassium.

En définitive, les produits cristallisés bien définis ne représentent que trois sels :

De pH 6,4 à 13,1 le métavanadate V^2O^5 , K^2O anhydre.

Pour le pH 6,8, l'hexavanadate tétrapotassique hexahydraté $3V^2O^5$, $2K^2O$, $6H^2O$.

Pour les pH compris entre 5,6 et 6, le sel $5V^2O^5$, $3K^2O$, $10H^2O$ dont l'aspect cristallin diffère dans ses modalités d'une extrémité à l'autre de l'intervalle.

C. — LES VANADATES DE SODIUM.

Données bibliographiques.

Les vanadates de sodium sont encore plus nombreux que ceux de potassium ; il est mentionné treize sels dans la bibliographie.

Ditte⁽⁵⁹⁾ indique le vanadate de sodium de formule $V^2O^5, 4Na^2O$ hydraté à 26 ou 30 molécules d'eau.

Le même auteur ainsi que Czudnowics⁽⁶⁸⁾, Roscoe⁽⁶⁹⁾, Baker⁽⁷⁰⁾, Hall⁽⁷¹⁾, Carnelley⁽⁷²⁾, mettent en évidence l'orthovanadate anhydre $V^2O^5, 3Na^2O$ et à 7, 10, 12, 13 molécules d'eau.

(68) CZUDNOWICS. — *Pogg. Ann.*, **120**, 32, 1863.

(69) ROSCOE. — *Liebigs Ann. Suppl.*, **8**, 95 ; *Phil. Trans.* **160** (2), 317, 1870.

(70) BAKER. — *J. Chem. Soc.*, **47**, 357, 1885 ; *Ber.* **11**, 1722, 1878.

(71) HALL. — *J. Chem. Soc.*, **51**, 91, 1887.

(72) CARNELLEY. — *J. Chem. Soc.*, **33**, 273, 1878.

Le pyrovanadate anhydre V^2O_5 , $2Na^2O$ ou à $18H^2O$ est indiqué par Roscoe ⁽⁶⁹⁾, Ditte ⁽⁵⁹⁾, Norblad ⁽⁶¹⁾, Rammelsberg ⁽⁶⁰⁾ et Motylewsky ⁽⁶³⁾. Le métavanadate V^2O_5 , Na^2O hydraté à 1, 2, 2,5, 3 ou $4H^2O$ est signalé par Roscoe ⁽⁷³⁾, Norblad ⁽⁶¹⁾, Ditte ⁽⁵⁹⁾, Carnelley ⁽⁷⁴⁾, Perrakis ⁽⁷⁵⁾, Düllberg ⁽⁴³⁾, Britton et Robinson ⁽³⁹⁾.

Ditte ⁽⁵⁶⁾ et Rammelsberg ⁽⁶⁰⁾ indiquent le sel de formule $3V^2O_5$, $2Na^2O$, anhydre ou hydraté à 10, 16, $18H^2O$; Friedheim et Michaëlis ⁽⁷⁶⁾, $8V^2O_5$, $5Na^2O$; Rex ⁽⁷⁷⁾ $5V^2O_5$, $3Na^2O$, $23H^2O$; Schmitz-Dumont ⁽⁷⁸⁾ $7V^2O_5$, $4Na^2O$, $35H^2O$.

Le bivanadate $2V^2O_5$ Na^2O penta- ou enneahydraté, est mentionné par Ditte ⁽⁵⁹⁾. Rothenbach ⁽⁷⁹⁾ signale $7V^2O_5$, $3Na^2O$, $33H^2O$ et $5V^2O_5$, $2Na^2O$, $28H^2O$; Ditte ⁽³¹⁾ et Norblad ⁽⁶⁶⁾ le trivanadate $3V^2O_5$, Na^2O tri et enneahydraté ; Baragioia ⁽⁸⁰⁾ un tétravanadate $4V^2O_5$, Na^2O hydraté à 7,5 et $8,5H^2O$.

Obtention des vanadates de sodium.

Nous avons préparé les divers vanadates de sodium en faisant varier le pH au cours de 17 essais par des additions d'acide chlorhydrique normal ou de soude normale à 25 cc. d'une solution de métavanadate de sodium contenant 0,16 molécule d'anhydride vanadique au litre. Les solutions ont été enfermées dans l'armoire dessiccateur.

(73) ROSCOE. — *Phil. Trans.*, **158**, 1, 1868 ; **159**, 679, 1869 ; **160**, 317, 1870 ; *J. Chem. Soc.*, **21**, 322, 1868 ; **23**, 344, 1870 ; **24**, 23, 1871.

(74) CARNELLEY. — *J. Chem. Soc.*, **26**, 323, 1873 ; *Liebigs Ann.*, **166**, 155, 1873.

(75) PERRAKIS. — *J. Phys. radium*, **8**, 473, 1927.

(76) FRIEDHEIM et MICHAËLIS. — *Z. Anorg. Chem.*, **5**, 437, 1894.

(77) VON REX. — *Dissert.* Berne, 1901.

(78) SCHMITZ-DUMONT. — *Inaug. Dissert.*, Berlin, 1901.

(79) ROTHENBACH. — *Inaug. Dissert.*, Berlin, 1891.

(80) BARAGIOIA. — *Inaug. Dissert.*, Berlin, 1902.

Analyse des vanadates de sodium obtenus.

Les analyses ont été effectuées de la même manière que pour les vanadates de potassium. Quand une addition de soude permettait de supposer la formation de carbonate, nous avons fait une pesée supplémentaire avec l'acide sulfurique destiné à dissoudre le produit pour évaluer la masse de CO^2 .

A titre d'exemple, voici l'analyse de l'essai 14.

Sur l'un des plateaux de la balance, un poids de 50 grammes va servir de tare. Sur l'autre plateau nous réalisons les équilibres suivants :

1^o Nous plaçons la capsule de platine vide, un petit récipient contenant 8 cc. environ d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et 6 g. 138.

2^o La capsule de platine contenant une certaine quantité du sel à analyser, le récipient à acide sulfurique inchangé et 5 g. 845.

3^o La capsule de platine dont le contenu a été calciné, le récipient à acide sulfurique inchangé et 5 g. 912. La perte d'eau est :

$$0 \text{ g. } 067 = 5.912 - 5.845.$$

4^o La capsule de platine contenant l'échantillon fondu de vanadate sur lequel on a versé l'acide sulfurique et le récipient vide. Le gaz carbonique s'est dégagé. Il faut ajouter 5 g. 932. La perte de gaz carbonique est :

$$0 \text{ g. } 020 = 5.932 - 5.912,$$

auquel correspond une masse de carbonate de sodium anhydre

$$\text{de } \frac{0.020 \times 106}{44} = 0 \text{ g. } 048.$$

Le contenu de la capsule s'est dissout dans l'acide sulfurique. Nous le recueillons dans un bêcher, ainsi que les eaux de rinçage de la capsule. Cette dissolution est réduite par l'anhydride sulfureux et réoxydée par le permanganate décinormal après que nous avons chassé par ébullition l'excès d'anhydride sulfureux. A deux reprises, cette opération exige un volume de 9 cc. 6 de la solution permanganique. La masse d'anhydride vanadique correspondante est de :

$$\frac{0.182 \times 9,6}{20} = 0 \text{ g. } 087$$

La masse totale du produit anhydre, différence entre les pesées 1 et 3, est de 0 g. 226. Si nous en défalquons 0 g. 048 de carbonate de sodium et 0 g. 087 d'anhydride vanadique, il reste une masse d'oxyde de sodium de 0 g. 091 faisant partie du vanadate.

La masse d'oxyde de sodium combinée à une molécule d'anhydride vanadique est donc $\frac{0.091 \times 20.000}{9,6} = 190$, soit

$$\frac{190}{62} = 3,06 \text{ molécules d'oxyde de sodium.}$$

Le corps est donc un orthovanadate de sodium.

Si le carbonate de sodium était décahydraté, il aurait contenu une masse d'eau de $\frac{0.048 \times 180}{106} = 0 \text{ g. } 081$, soit plus que la masse d'eau mise en évidence. Ce carbonate était donc partiellement effleuri et l'on ne peut faire que des conjectures sur le degré d'hydratation du vanadate (qui paraît simplement très pauvre en eau et peut-être en anhydre).

Vanadates de sodium obtenus.

Résumons en un tableau nos observations.

N ^o des essais	HCIN	pH	p
1	10 cc.	1,6	0,20
2	9 cc.	1,7	0,41
3	8 cc.	1,8	0,75
4	7 cc.	2	0,48
5	6 cc.	2,3	0,47 et 1,03
6	5 cc.	2,8	0,52 et 0,97
7	4 cc.	5.	0,95
8	3 cc.	6,7	0,97

N ^o des essais	NaOHN	pH	p
9	2 cc.	10,2	1,16
10	4 cc.	11,8	2.
11	4 cc.	11,8	2,93
12	12 cc.	11,9	3,03
13	16 cc.	12.	2,88
14	20 cc.	12,1	3,06
15	24 cc.	12,2	3,08
16	28 cc.	12,3	3,67
17	30 cc.	12,3	4,22

Ces essais nous ont permis de mettre en évidence :

1^o Vanadate V^2O^5 , $4Na^2O$.

Pour le pH = 12,3, un problématique V^2O^5 , $4Na^2O$. La grande quantité de carbonate rend imprécises les analyses de ce domaine. Ce corps semble cependant avoir pris naissance aux essais 16 et 17.

2^o *Orthovanadate de sodium.*

Pour les valeurs du pH comprises entre 11,8 à 12,2, l'*orthovanadate* V^2O^5 , $3Na^2O$ vraisemblablement anhydre (sans que l'on puisse l'affirmer, pour les motifs précédemment exposés) (essais 11 à 15).

3^o *Pyrovanadate de sodium.*

Pour les valeurs du pH voisines de 11,8 et inférieures, le *pyrovanadate* hexahydraté V^2O^5 , $2Na^2O$ $6H^2O$ (essai 10).

4^o *Métavanadate de sodium.*

Pour des valeurs initiales du pH comprises entre 2,3 et 10,2, le *métavanadate* V^2O^5 , Na^2O tri ou tétrahydraté. Notons qu'à l'essai 5 de pH 2,3, il s'est d'abord déposé un vanadate acide et que le pH s'est alors élevé à 6,8. C'est donc en réalité pour des valeurs du pH comprises entre 6,8 et 10,2 que se dépose seul le métavanadate (essais 5 à 9).

5^o *Bivanadate de sodium.*

Pour des pH compris entre 2 et 2,8, il se dépose le *bivanadate* $2V^2O^5$, Na^2O à $8H^2O$ (essais 4 à 6) en cristaux orangés. Par ébullition d'une solution acétique de métavanadate de sodium, nous avons obtenu le tétrahydrate sous forme de précipité rouge.

6^o *Vanadate* $4V^2O^5$, $3Na^2O$, $16H^2O$.

Pour un pH de 1,8 nous obtenons de beaux cristaux rouges en grosses tables hexagonales, pour lesquels l'analyse nous donne la composition $4V^2O^5$ $3Na^2O$ $16H^2O$ (essai 3). Nous expliquerons au dernier chapitre que ce sel cristallise en milieu de pH plus faible que le bivanadate.

7^o *Vanadate* $5V^2O^5$, $2Na^2O$, $25H^2O$.

Pour le pH initial 1,7, nous obtenons des cristaux aplatis, bruns rouges, vraisemblablement clinorhombiques. Ce sont les cristaux de Rothenbach (79). Il a indiqué les deux sels $7V^2O^5$, $3Na^2O$, $33H^2O$ et $5V^2O^5$, $2Na^2O$, $28H^2O$. Or les compositions de ces sels sont très voisines : $\frac{3}{7} = 0.42$; $\frac{2}{5} = 0.40$. Il nous semble difficile d'affirmer que ces sels sont distincts et que c'est à l'un ou à l'autre que nous avons affaire. Leur différence est de l'ordre des erreurs d'expérience. Le sel que nous avons obtenu peut donc être

$5V^2O^5$, $2Na^2O$, $25H^2O$ ou $7V^2O^5$, $3Na^2O$, $35H^2O$ (essai 2).

8^o *Vanadate* $5V^2O^5$, Na^2O , $9H^2O$.

Enfin à l'essai 1 de pH initial 1,6, nous obtenons sur le fond du bêcher une laque rouge à laquelle l'analyse donne la formule $5V^2O^5$, Na^2O , $9H^2O$. Une solution fortement acétique ne précipite à l'ébullition que le trivanadate hexahydraté orangé $3V^2O^5$, Na^2O , $6H^2O$.

Notons l'analogie de formule avec le produit, colloïdal aussi, obtenu, pour le potassium. Mais, ces produits n'étant pas cristallins, nous n'affirmerons pas avoir affaire à un composé défini.

En définitive, nous obtenons 7 sels cristallisés :

V^2O^5 , $4Na^2O$ pour un pH de 12,3 ;

V^2O^5 , $3Na^2O$ pour l'intervalle 12,2 à 11,8 ;

V^2O^5 , $2Na^2O$, $6H^2O$ au voisinage de 11,8 ;

V^2O^5 , Na^2O , $3,5H^2O$ dans l'intervalle 10,2 à 2,3 ;

$4V^2O^5$, $3Na^2O$, $16H^2O$ pour pH = 1,8 ;

$2V^2O^5$, Na^2O , $7H^2O$ dans l'intervalle 2,8 à 2 ;

$5V^2O^5$, $2Na^2O$, $25H^2O$ pour pH = 1,7

et un dépôt colloïdal de composition $5V^2O^5$, Na^2O , $9H^2O$.

CONCLUSIONS RELATIVES AUX VANADATES ALCALINS

p	Vanadates d'Am		Vanadates de K		Vanadates de Na	
	Auteurs	pH observé par Guiter	Auteurs	pH observé par Guiter	Auteurs	pH observé par Guiter
4			20 H ² O Ditte		26 et 30 H ² O Ditte	? pH = 12,3
3			Anh. 9 et 12 H ² O Ditte - Rammelsberg Norblad		Anh. 7, 10, 12, 13 H ² O Ditte, Roscoe, Hall, Baker, Carnelley.	Anhydre 12,2 à 11,8
2			Anh. 3 et 4 H ² O Ditte - Rammelsberg Norblad		Anh. et 18 H ² O Ditte, Rammelsberg, Norblad, Roscoe, Motylewsky.	6 H ² O 11,8
$\frac{5}{4}$			7 H ³ O Rammelsberg			
1	Anhydre Nombreux auteurs	Anhydre pH = 6,8	Nombreux hydr. Ditte - Rammelsberg Norblad	Anhydre pH = 13,1 à 6,4	1, 2, 2,5, 3 et 4 H ² O Ditte, Roscoe, Norblad, Dulberg, Carnelley, Perrakis, Britton, Robinson.	3,5 H ² O pH = 2,3 à 10,2
$\frac{11}{12}$			3,5 H ² O Ephraïm			
3						16 H ² O

$\frac{2}{3}$	4,6 H ² O Ditte		Ditte - Rammelsberg Motylewsky	6 H ² O pH = 6,8	Anh. 10, 16, 18 H ² O Ditte, Rammelsberg.
$\frac{5}{8}$					Friedheim et Michaëlis
$\frac{3}{5}$			10 H ² O Radau - Foch	10 H ² O pH = 5,6 à 6	23 H ² O Von Rex
$\frac{4}{7}$					35 H ² O Schmitz-Dumont
$\frac{1}{2}$	1, 2, 3, 4 H ² O Lachartre	0, 1, 2, 3, 4, H ² O 3,5 à 6,8	3, 3,5, 4, 6,8 et 10 H ² O Ditte, Rammelsberg, Norblad, Radau, Ephraïm, Berzélius.	6 H ² O colloïdal pH = 6,4 4 H ² O cristallin en milieu acétique pH = 4	5 et 9 H ² O Ditte
$\frac{3}{7}$	2 H ² O Rammelsberg				33 H ² O Rothenbach
$\frac{2}{5}$	10 H ² O Rammelsberg		12 H ² O Manasse		28 H ² O Rothenbach
$\frac{1}{3}$	Anh. Lachartre		Anh. 1,5 et 6 H ² O Ditte, Norblad.	3 H ² O colloïdal ? pH = 2,9 à 5,6	3 et 9 H ² O* Ditte, Norblad
$\frac{1}{4}$			1,5 H ² O Ephraïm, Jena.		7,5 et 8,5 H ² O Baragiola
$\frac{1}{5}$				7 H ² O colloïdal ? pH = 2,9	9 H ² O colloïdal ? pH = 1,6

D. — CONCLUSIONS RELATIVES AUX VANADATES ALCALINS.

Nous résumons sous forme de tableau les résultats relatifs aux vanadates alcalins.

Pour chaque métal, nous indiquons, dans une première colonne, les noms des auteurs ayant constaté l'existence d'un sel correspondant à la valeur de p inscrite au début de la ligne ; dans une deuxième colonne, les limites de pH entre lesquelles nous avons constaté l'existence des divers sels.

Nous remarquons que pour le potassium, comme pour l'ammonium, le sel le plus basique que nous avons obtenu est le métavanadate. Cette analogie ne nous surprend pas, étant donné la similitude des propriétés chimiques de sels de potassium et d'ammonium. Le sodium, de volume atomique moindre, offre des sels beaucoup plus basiques.

Pour le potassium, comme pour le sodium, l'ion le plus favorisé est l'ion métavanadique ; il cristallise du métavanadate entre les pH 6,4 et 13,1 pour le potassium et entre le pH 2,3 et 10,2 pour le sodium. Cet ion est tellement favorisé, qu'il provoque, en prenant naissance pour les pH faibles, la formation de sels beaucoup plus acides que ceux que l'on pourrait attendre dans la zone intéressée : le bivanadate de 2 à 2,8 pour le sodium, le bivanadate de potassium aux environs de 6,4 pour l'hexavanadate tétrapotassique aux environs de 6,8.

Pour l'ammonium, l'ion le plus favorisé est l'ion bivanadique dans la zone de pH étudiée de 3,5 à 6,8. Pour des pH plus élevés, l'ion métavanadique prend naissance, mais ces pH exigent un apport supplémentaire d'ammoniaque.

Dans un intervalle de pH sensiblement le même pour tous, le nombre p varie dans des limites beaucoup plus étroites pour le potassium et l'ammonium que pour le sodium. Il existe une plus grande variété de vanadates de sodium que de vanadates de potassium ou d'ammonium.

CHAPITRE III

LES VANADATES ALCALINO-TERREUX

Obtention des vanadates alcalino-terreux.

Les vanadates alcalino-terreux basiques sont insolubles dans l'eau : aux valeurs élevées du pH, pour lesquelles les sels basiques prennent naissance, nous obtiendrons donc des vanadates alcalino-terreux par double décomposition et précipitation.

Les vanadates alcalino-terreux acides, prenant naissance dans la partie inférieure de l'échelle des pH, sont, au contraire, solubles dans l'eau. Nous les avons précipités de leurs solutions par addition d'alcool ou d'éther. Ces précipitations sont relativement lentes et toujours incomplètes.

Dans le premier cas, nous rinçons le précipité à l'eau ; dans le deuxième cas nous le rinçons avec un mélange eau-alcool de même composition que celui dans lequel il a pris naissance. Nous effectuons toutes les précipitations à chaud, sauf quand nous devons ajouter de l'alcool. Le pH indiqué est celui du filtrat.

Nous donnerons pour chaque métal les pH limites d'insolubilité.

A. — LES VANADATES DE BARYUM.

Données bibliographiques.

Les vanadates de baryum attestés par les divers auteurs sont beaucoup moins nombreux que ceux des métaux précédents ; nous n'en trouvons que six :

L'orthovanadate, que Manasse ⁽⁴²⁾ n'estime pas séparable par double décomposition et que Hedwall et von Sweigberg ⁽⁴²⁾ affirment obtenir par fusion des quantités convenables d'oxydes ;

Le pyrovanadate dont Carnot ⁽⁴⁰⁾ préconise la précipitation à partir des solutions de vanadate d'ammonium comme méthode de dosage et que Hedwall et von Sweigberg ⁽⁴²⁾ ont obtenu par leur même méthode ;

Le métavanadate signalé par Berzélius, Norblad ⁽⁴¹⁾, qui séparent son monohydrate par double décomposition et par Balarew ⁽⁸¹⁾ qui le prépare par fusion des quantités convenables d'oxydes.

Norblad ⁽⁸²⁾ indique le composé $5V^2O^5, 4BaO, 24H^2O$; Ditte ⁽⁴¹⁾, Ephraïm et Beck ⁽⁸³⁾ l'hexavanadate tétramétallique $3V^2O^5, 2BaO$ à 14 ou 12 H^2O ; Greilich ⁽⁸⁴⁾, Foch ⁽⁸⁵⁾ Berzélius ⁽⁴¹⁾, Manasse ⁽⁴²⁾, Von Hauer ⁽⁸⁶⁾ le sel $5V^2O^5, 3BaO, 19H^2O$.

Obtention des vanadates de baryum.

Nous avons modifié le pH d'une solution vanadique en additionnant des quantités, variables pour chaque essai, d'acide chlorhydrique, d'acide acétique ou de soude titrés 25 cc. de la solu-

(81) BALAREW. — *Z. Anorg. Chem.*, **153**, 184, 1926 ; **160**, 92, 1927.

(82) NORBLAD. — *Bull. Soc. Chim.* (2), **23**, 64, 1875 ; *Uppsala Univ. Arvskr.* 1873.

(83) EPHRAÏM et BECK. — *Helvetia Chim. Acta*, **9**, 38, 1926.

(84) GREILICH. — *Kristall. Opt. Untersuchungen*, 1858, p. 197.

(85) FOCH. — *Z. Kryst.*, **17**, 1, 1890.

(86) VON HAUER. — *Ber. Wien. Akad.*, **39**, 454, 1850 ; *J. Prakt. Chem.*, 80, 324.

tion de vanadate de sodium précédemment utilisée de titre 0,08 N ou bien d'ammoniaque 50 cc. de la solution de vanadate d'ammonium 0,04 N. Puis nous avons ajouté 10 cc. d'une solution normale de chlorure de baryum en portant à l'ébullition, sauf dans le cas des solutions ammoniacales, où nous avons dû opérer à froid pour ne pas éliminer l'ammoniac. La quantité d'anhydride vanadique qui intervient est toujours $1/1000^e$ de molécule, soit 0 g. 182.

Nous avons constaté que :

1^o pour des pH supérieurs à 6,7, il y a précipitation totale de l'anhydride vanadique sous forme de vanadate de baryum ;

2^o pour des pH compris entre 4 et 6,7, il y a encore précipitation en milieu aqueux et à chaud, mais la précipitation de l'anhydride vanadique n'est que partielle ;

3^o pour des pH compris entre 2,8 et 4, il n'y a pas de précipitation en milieux aqueux. Mais il suffit d'ajouter un volume d'alcool éthylique à 95^o de l'ordre de 80 cc. pour obtenir une précipitation presque complète de l'anhydride vanadique présent ;

4^o pour des pH compris entre 1,9 et 2,8, la quantité d'alcool éthylique à ajouter pour obtenir une précipitation partielle est considérable : de l'ordre de 300 cc.

Les précipités obtenus en milieu aqueux sont lavés à l'eau ; ceux qui sont solubles dans l'eau sont rincés avec un mélange eau-alcool dans les proportions nécessaires pour la précipitation, puis à l'éther afin d'éliminer les traces d'alcool dont l'action réductrice se ferait sentir au moment de la dessiccation.

Après lavage, le filtre est brûlé dans une capsule de platine tarée et le précipité est pesé. Les précipités correspondant à des valeurs de $p < 1$ fondent au cours de cette opération ; les autres sont infusibles à la température atteinte de l'ordre de 700 à 800^o.

Analyse des vanadates de baryum.

Il faut dissoudre l'anhydride vanadique pour le doser volumétriquement par l'anhydride sulfureux en solution sulfurique et précipiter la baryte sous forme de sulfate de baryum que nous pèserons : Nous pratiquons ainsi une analyse directe des deux constituants : l'anhydride vanadique et la baryte.

1⁰ Les vanadates de baryum se dissolvent facilement dans les acides nitrique ou chlorhydrique, l'action de ce dernier acide étant dangereuse pour le platine en présence de l'anhydride vanadique oxydant. On précipite la baryte par l'acide sulfurique ; on filtre : le poids du précipité donne la masse de baryte. Mais le dosage du vanadium dans le filtrat exige l'élimination toujours longue et incertaine des acides chlorhydrique ou nitrique par un chauffage prolongé à l'ébullition.

2⁰ Les vanadates de baryum se dissolvent lentement dans l'acide acétique ; mais dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'éliminer l'acide acétique du filtrat.

3⁰ Le procédé le plus commode consiste à traiter directement à l'ébullition le vanadate de baryum par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Il n'y a pas dissolution totale de la matière traitée, mais le vanadate de baryum se transforme rapidement en sulfate tandis que l'anhydride vanadique se dissout. Une filtration permet de séparer anhydride vanadique et baryte.

Il y a lieu de faire une correction de carbonate en milieu alcalin.

Vanadates de baryum obtenus.

Résumons nos observations en un tableau.

HCl N	pH	p	
3 cc.	1,9	0,66	} 0,66
2 cc. 6	2	0,66	
2 cc.	2,3	0,66	
1 cc. 5	2,4	0,69	
1 cc.	2,6	0,66	
0 cc. 5	5,1	1.	

$\text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$ pur

	pH	p	
10 cc.	2,8	0,85	} 0,85
8 cc.	3,1	0,81	
2 cc. 5	3,2	0,86	
1 cc.	3,6	0,90	
0 cc. 7	3,7	0,80	

$\text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$ N

5 cc.	4.	1.	} 1.
4 cc.	4,4	1.	
3 cc.	4,6	0,96	
2 cc.	4,8	1.	

NaOH N

	pH	p	
1 cc.	6,3	1,60	} 3.
1 cc. 5	6,7	1,94	
2 cc.	7,4	2,40	
3 cc.	8,3	2,68	
4 cc.	8,8	2,94	
11 cc.	12.	3,10	
25 cc.	12.	3.	

NH^4OH N

	pH	p
5 cc.	7,3	1,34
12 cc.	8,4	1,64

NH^4OH 9,2 N

2 cc.	7,3	1,35
4 cc. 9	10,5	2,18
10 cc. 8	10,8	2,28
21 cc.	11,5	2,30

Comme l'indique le tableau précédent, et ainsi que nous l'avions signalé à propos des méthodes de dosage, nous obtenons :

1^o *Orthovanadate de baryum.*

L'orthovanadate de baryum V^2O^5 , $3BaO$ à partir des vanadates de sodium donnant un pH du filtrat supérieur à 9.

Nous sommes en contradiction avec Manasse qui affirme que l'on ne peut obtenir ce sel par double décomposition. C'est une poudre blanche.

2^o *Métavanadate de baryum.*

Le métavanadate de baryum V^2O^5 , BaO en poudre cristalline jaune clair pour des pH variant de 4 à 5,1.

3^o *Vanadate* $7V^2O^5$, $6BaO$.

Si nous acidifions la solution fortement par l'acide acétique, pour des pH compris entre 3,7 et 2,8 (les plus faibles que nous ayons pu obtenir au moyen de cet acide), il cristallise en aiguilles orangées le composé, auquel nous avons attribué la formule $7V^2O^5$, $6BaO$ ($9H^2O$?), mais qui pourrait très bien se confondre avec le sel $5V^2O^5$, $4BaO$, $24H^2O$ de Norblad.

4^o *Hexavanadate de baryum.*

Si nous acidifions la solution vanadique par l'acide chlorhydrique, le pH diminue rapidement et pour des valeurs comprises entre 1,9 et 2,6 nous précipitons difficilement par de fortes additions d'alcool un composé cristallin jaune d'or qui est l'hexavanadate tétramétallique $3V^2O^5$, $2BaO$ ($9H^2O$?).

Ce sont les seuls vanadates de baryum obtenus par nous dans les limites considérables du pH exploré.

Même en milieu fortement acide, nous n'avons pas obtenu le sel $5V^2O^5$, $3BaO$, $19H^2O$. Et surtout nous n'avons constaté aucun intervalle de pH correspondant au pyrovanadate indiqué par Carnot.

A partir de vanadate de sodium, un seul point pour $\text{pH} \neq 6,8$ correspond à la composition du pyrovanadate, qui se présente donc comme un simple cas particulier du mélange méta-ortho. A partir de vanadate d'ammonium le sel correspondant à un pH donné est beaucoup moins basique. C'est pour un $\text{pH} \neq 10$ que nous obtenons la composition passagère du pyrovanadate.

B. — LES VANADATES DE STRONTIUM.

Données bibliographiques.

L'orthovanadate de strontium, comme celui de baryum, est obtenu par Ditte ⁽⁴¹⁾ en fondant les oxydes dans les proportions convenables.

Ditte prépare par double décomposition le pyrovanadate de strontium par addition d'ions strontium, à une solution d'orthovanadate de sodium.

Le tétrahydrate du métavanadate est précipité au moyen d'alcool par Berzélius ⁽⁴¹⁾, Norblad ⁽⁴¹⁾, Manasse ⁽⁴²⁾.

Manasse indique ensuite deux sels acides : $4\text{V}^2\text{O}^5$, 3SrO , $15\text{H}^2\text{O}$ en tables rouges, et $7\text{V}^2\text{O}^5$, 4SrO , $30\text{H}^2\text{O}$.

Greilich ⁽⁸⁷⁾ signale le bivanadate $2\text{V}^2\text{O}^5$, SrO , $3\text{H}^2\text{O}$; Manasse et Von Hauer ⁽⁸⁶⁾ le trivanadate $3\text{V}^2\text{O}^5$, SrO , $13,5\text{H}^2\text{O}$ en milieu acétique ; Manasse seul $4\text{V}^2\text{O}^5$, SrO , $11\text{H}^2\text{O}$ résultant de la décomposition du vanadate $7\text{V}^2\text{O}^5$, 4SrO , $30\text{H}^2\text{O}$.

Nous trouvons donc en tout huit sels signalés.

Obtention des vanadates de strontium.

Notre étude des vanadates de strontium en fonction du pH a porté sur plus de cinquante essais effectués comme les essais sur les vanadates de baryum. Mais ici, ce n'est que pour des

(87) GREILICH. — *Krystallographisch Optische Untersuchungen Wien*, 1858, p. 197.

pH supérieurs à 8,2 que nous avons la précipitation totale du vanadium en milieu aqueux. Pour des pH compris entre 6,2 et 8,2, il y a précipitation partielle du vanadium en milieu aqueux. Pour les pH inférieurs à 6,2 il n'y a précipitation partielle que pour un apport d'alcool éthylique à 95° d'autant plus grand que le pH est plus faible. Cette quantité d'alcool nécessaire passe de 100 cc. entre pH = 3,5 et pH = 6,2, à 200 cc. entre pH = 2,5 et pH = 3,5 et 500 cc. entre pH = 1,8 et pH = 2,5. D'une manière générale les vanadates de strontium sont donc plus solubles que ceux de baryum.

Le lavage du précipité se fait comme pour les vanadates de baryum et nous observons aussi l'infusibilité des produits correspondant à des valeurs de p supérieures à 1.

Analyse des vanadates de strontium.

L'analyse des vanadates de strontium est calquée sur celle des vanadates de baryum. Notons que, les vanadates acides fondus n'étant souvent attaqués que difficilement par les acides, il est avantageux de les fondre préalablement avec du carbonate de potassium. L'attaque se fait alors très facilement.

Pour insolubiliser le sulfate de strontium, il est indiqué d'ajouter de l'alcool à la liqueur à précipiter. Cet alcool doit être ensuite éliminé avant le dosage du vanadium.

Voici un exemple d'opération.

A 25 cc. de la solution de vanadate de sodium, nous ajoutons 1 cc. d'acide acétique normal et nous faisons bouillir jusqu'à décoloration. L'anhydride vanadique est alors sous forme de métavanadate de sodium.

Nous ajoutons alors 2 cc. 5 de soude normale, portons toujours à l'ébullition, et précipitons par 10 cc. de chlorure de strontium en solution normale. Il se forme un précipité blanc que nous filtrons et lavons à l'eau.

le pH du filtrat déterminé au bleu de thymol bromé est de 6,3. Le précipité séché dans une capsule de platine et débarrassé

du filtre sans cendres par calcination, pèse 0 g. 271. La correction de carbonate de la soude employée est de 0 g. 010. Le poids du vanadate de strontium est donc 0 g. 261. Nous dissolvons dans un bécher ce précipité dans une vingtaine de centimètres cubes d'acide chlorhydrique sensiblement normal. Nous précipitons par 10 cc. environ d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et par 30 cc. d'alcool éthylique à 95°. Nous filtrons, rinçons le précipité avec un mélange d'eau et d'alcool qui est adjoint au filtrat. La masse du sulfate de strontium précipité est de 0 g. 262. Elle correspond à une masse de strontiane de 0 g. 147. Si nous défalquons 0 g. 007 se strontiane du carbonate, nous trouvons 0 g. 140 de strontiane dans le vanadate. Un chauffage prolongé et l'addition de petites quantités de permanganate solide débarrassent le filtrat de l'acide chlorhydrique et de l'alcool. Le permanganate de potassium élimine les dernières traces sous forme de chlore et d'aldéhyde éthylique. Nous étendons avec précaution le filtrat d'eau distillée, réduisons par le gaz sulfureux, chassons par ébullition l'excès de gaz sulfureux et oxydons au moyen d'une solution de permanganate décinormal. Il en faut 13 cc. La masse d'anhydride vanadique correspondante est de 0 g. 118.

La somme $0,118 + 0,140 = 0,258$ nous redonne à 1 % près la masse du précipité. Nous pratiquons ainsi une analyse complète des deux constituants, l'anhydride vanadique et la strontiane. La masse de strontiane pour une molécule d'anhydride vanadique serait donc 215 g., ce qui répond, pour le composé, à la formule $V^2O^5, 2,08SrO$. C'est du pyrovanadate de strontium.

Vanadates de strontium obtenus.

Résumons en un tableau la variation du pH et de p en fonction des quantités d'acide ou de base ajoutées à 2/1000 molécule gramme de métavanadate.

HCl N	pH	p	
3 cc.	1,8	0,33	0,34
2 cc. 5	2,1	0,36	
2 cc. 4	2,2	0,50	0,50
2 cc. 1	2,5	0,49	
1 cc. 5	2,6	0,58	0,57
1 cc. 25	2,6	0,60	
1 cc.	2,7	0,53	
0 cc. 9	3,3	0,54	0,85
0 cc. 7	3,3	0,83	
0 cc. 5	4,6	0,87	
0 cc. 4	4,6	1.	1.
0 cc. 3	4,9	1.	

CH ³ CO ² H pur	pH	p	
2 cc.	3,4	0,63	0,66
1 cc.	3,7	0,67	
CH ³ CO ² H N			
8 cc.	4,8	0,66	0,85
5 cc.	4,8	0,85	
4 cc.	5,2	1,02	1.
3 cc.	5,8	1,05	
0 cc. 1	6,2	0,98	

NaOH N	pH	p	
1 cc.	6.	1,86	2.
1 cc.	6.	2,06	
2 cc.	6,2	1,9	
2 cc. 5	6,3	2,08	
4 cc.	8,2	2,05	
5 cc.	8,6	2,52	3,33
6 cc.	9,2	3,04	
6 cc. 5	11,2	3,33	
7 cc.	11,2	3,30	
8 cc.	11,3	3,28	
9 cc.	11,4	3,48	
10 cc.	11,4	3,45	
11 cc.	12,3	3,36	

NH ⁴ OH N	pH	p	
5 cc.	8,3	1,58	
NH ⁴ OH 9,2 N			
1 cc. I	9,4	1,86	2,05
2 cc. I	10.	2,01	
5 cc. 4	10,6	2.	
10 cc. 8	10,8	2,14	
21 cc. 6	11,4	2,34	

1^o *Vanadate* $3V^2O^5$, $10SrO$.

Nous n'obtenons pas l'orthovanadate pour un intervalle sensible de pH. Mais en revanche pour une étendue de pH comprise entre 11,2 et 12,3, nous avons mis en évidence le sel de formule $3V^2O^5$, $10SrO$. Le vanadate alcalin à partir duquel il précipite est plus basique. Sa composition varie de V^2O^5 $4,25Na^2O$ à V^2O^5 $6,5Na^2O$. Ce sel est très blanc, de consistance farineuse ; il forme un précipité lourd et abondant, facile à filtrer.

2^o *Pyrovanadate de strontium*.

A partir de cet intervalle, nous sommes passés par des produits de composition régulièrement variable à l'intervalle du *pyrovanadate* de strontium V^2O^5 , $2SrO$ qui s'étend de pH = 8,2 à pH = 6. C'est aussi un sel blanc, farineux, obtenu à partir de la solution de vanadate alcalin de composition variant de V^2O^5 , $1,5Na^2O$ à V^2O^5 , $3Na^2O$.

En solution ammoniacale, le pyrovanadate s'obtient dans un intervalle compris entre pH = 10 et 10,8. C'est le seul vanadate de strontium que l'on obtient en solution ammoniacale. En milieu acide, les produits obtenus pour un même pH diffèrent suivant que l'acidification est produite au moyen de l'acide chlorhydrique très dissocié ou de l'acide acétique peu dissocié.

Avec l'acide chlorhydrique le *métavanadate* précipite pour un intervalle de pH compris entre 4,6 à 5 ; de pH 4,6 à pH 3,3 nous obtenons le sel $7V^2O^5$, $6SrO$; de 3,3 à 2,6 le sel $7V^2O^5$, $4SrO$; de pH 2,5 à pH 2,2 le bivanadate $2V^2O^5$, SrO ; de 2,1 à 1,8 le trivanadate $3V^2O^5$, SrO .

Avec l'acide acétique le palier du *métavanadate* s'étend de pH 6,2 à pH 5,2 ; de pH 4,8 à pH 3,4 c'est l'hexavanadate tétramétallique que nous obtenons $3V^2O^5$, $2SrO$.

3^o *Métavanadate de strontium*.

Le *métavanadate* de strontium V^2O^5 , SrO est un sel crème obtenu par addition préalable au métavanadate de sodium de

0 à 0 cc. 4 d'acide chlorhydrique normal ou de 0 à 4 cc. d'acide acétique normal. Il est soluble dans l'eau et précipite par addition d'alcool éthylique ainsi que nous l'avons indiqué. Il en est de même des sels acides suivants.

4⁰ *Vanadate* $7V^2O^5$, $6SrO$.

Le sel $7V^2O^5$, $6SrO$ est jaune orangé, bien cristallisé à structure lamellaire ; en suspension dans un liquide, il présente des reflets moirés. Sa composition est voisine de celle du sel indiqué par Manasse, $4V^2O^5$, $3SrO$.

5⁰ *Hexavanadate de strontium*.

L'hexavanadate $3V^2O^5$, $2SrO$, d'aspect physique analogue à celui du sel précédent ; mais il n'est obtenu qu'en milieu acétique.

6⁰ *Vanadate* $7V^2O^5$, $4SrO$.

Le sel $7V^2O^5$, $4SrO$, est bien cristallisé, rouge orangé.

7⁰ *Bivanadate de strontium*.

Le bivanadate $2V^2O^5$, SrO , n'est pas cristallisé. Il présente l'aspect d'un gel. Sa teinte est orangé rouge foncé. Sa précipitation difficile a exigé l'addition de 500 cc. d'alcool à une quarantaine de centimètres cubes de liqueur aqueuse.

8⁰ *Trivanadate de strontium*.

Enfin le trivanadate $3V^2O^5$, SrO , cristallise difficilement par addition de 500 cc. d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. C'est un produit cristallin mordoré.

Nous avons en définitive obtenu huit produits différents et déterminé leurs intervalles d'obtention. Trois d'entre eux n'avaient pas été signalés.

C. — LES VANADATES DE CALCIUM.

Données bibliographiques.

Selon Roscoe ⁽²²⁾, on ne peut préparer par double décomposition l'orthovanadate de calcium. Tammann ⁽⁸⁸⁾ et Balarew ⁽⁸¹⁾ préparent ce sel par fusion des oxydes dans les proportions convenables.

Par addition d'ions calcium aux solutions vanadiques, Roscoe ⁽²²⁾ obtient le pyrovanadate à 2,5 molécules d'eau et Ditte ⁽⁴¹⁾ le bihydrate. Selon Hess et Schaller ⁽⁸⁹⁾, la « pintadoïte » est un enneahydrate naturel du pyrovanadate de calcium.

Dans un autre composé naturel, la « rossite », Hess et Foshag ⁽⁹⁰⁾ ont identifié le métavanadate de calcium tétrahydraté.

Ce métavanadate est précipité des solutions concentrées de métavanadate d'ammonium et de chlorure de calcium soit au moyen d'une addition d'alcool par Scheuer ⁽⁹¹⁾ qui obtient un trihydrate, soit au moyen d'un simple chauffage par Berzélius ⁽⁴¹⁾ et Norblad ⁽⁸²⁾ qui ont le tétrahydrate. Von Hauer ⁽⁹²⁾ a préparé en tables rouges le composé $4V^2O^5$, $3CaO$, $15H^2O$.

Le composé naturel $3V^2O^5$, $2CaO$, $11H^2O$ porte le nom de « pascoïte ».

Le bivanadate $2V^2O^5$, CaO est attesté par de nombreux auteurs (Berzelins, Norblad, Ditte, Von Hauer...) qui en signalent de nombreux hydrates.

Manasse ⁽⁴²⁾ signale les sels $7V^2O^5$, $3CaO$, $7H^2O$ et $8V^2O^5$, $3CaO$, $26H^2O$ dont l'existence n'est confirmée nulle part ailleurs.

(88) TAMMANN. — *Z. Anorg. Chem.*, **149**, 21, 1925.

(89) HESS et SCHALLER. — *J. Washington Acad.*, **4**, 576, 1914.

(90) HASS et FOSHAG. — *Am. Min.*, **11**, 66, 1926 ; *Proc. U.S. Nat. Museum.*, **72**, 1, 1927.

(91) SCHEUER. — *Z. Anorg. Chem.*, **16**, 304, 1898.

(92) VON HAUER. — *Stizberg. Akad. Wien.*, **21**, 333, 1856 ; **39**, 451, 1860 ; *J. Prakt. Chem.*, (1), **76**, 156, 1859.

Enfin Ditte ⁽⁴¹⁾ signale le trivanadate $3V^2O^5$, CaO , $12H^2O$.

Nous trouvons donc l'indication de neuf sels différents, soit un de plus encore que pour le strontium.

Obtention des vanadates de calcium.

L'obtention des vanadates de calcium est plus difficile que celle des vanadates des deux autres métaux alcalino-terreux.

Les vanadates de calcium sont plus solubles ; ce n'est que pour des pH supérieurs à 10 qu'il y a précipitation totale du vanadium. De pH 6,2 à pH 10 il y a précipitation partielle en milieu aqueux. Les sels obtenus au-dessous de $pH = 6,2$ sont très solubles et ne précipitent que par addition pouvant atteindre 500 cc. d'un mélange alcool-éther.

Le lavage des précipités se fait dans les mêmes conditions que pour les vanadates de baryum ou de strontium.

Analyse des vanadates de calcium.

La méthode de dosage indiquée par les traités classiques consiste à précipiter le calcium sous forme d'oxalate et à doser volumétriquement l'acide oxalique ainsi entraîné. Voici un exemple d'opération :

Nous prélevons 25 cc. de la solution de vanadate renfermant $\frac{V^2O^5}{1000}$ mol. gr. = 0 g. 182, l'additionnons de 6 cc. d'acide acétique normal. Le liquide devient orangé. Une addition de 10 cc. de chlorure de calcium normal ne provoque aucune modification. Nous traitons alors par 150 cc. de mélange *alcool-éther*. Il se forme un trouble qui s'épaissit lentement en un précipité orangé.

Nous filtrons le précipité et le lavons avec un mélange eau-alcool-éther dans les proportions du filtrat.

Le pH du filtrat déterminé au rouge de méthyle est 4,9. Le précipité chauffé dans une capsule de platine fond en donnant un liquide noir qui se solidifie en gardant cette couleur. Le poids de ce précipité est 0 g. 168.

Nous fondons ce précipité avec du carbonate de potassium afin de faciliter sa dissolution ultérieure dans une dizaine de centimètres cubes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Cette solution sulfurique est neutralisée en présence de phtaléine par de l'ammoniaque. Nous ajoutons alors une solution d'oxalate d'ammonium en excès. Il se forme un précipité blanc d'oxalate de calcium que nous filtrons et lavons à l'eau, les eaux de lavage étant jointes au filtrat.

Ce filtrat, acidulé par de l'acide sulfurique, est oxydé par un excès de permanganate de potassium pour faire disparaître l'acide oxalique restant; puis il est traité par un courant de gaz sulfureux qui réduit l'anhydride vanadique au degré hypovanadique, porté 10 minutes à l'ébullition et oxydé par une solution de permanganate de potassium décimale. Il en faut 16 cc. 2. La masse correspondante d'anhydride vanadique est de 0 g. 147.

Le précipité d'oxalate de calcium est dissout dans de l'acide sulfurique étendu, tiédi, oxydé par une solution décimale de permanganate de potassium. Il en faut 16 cc. 2.

La masse de chaux correspondante est 0 g. 020.

La somme $0,147 + 0,020 = 0,167$ diffère très peu de la masse de précipité obtenu. La composition correspondante est V^2O_5 , 0,45 CaO.

Dans l'ensemble, les analyses ont été bien loin de donner toutes des résultats aussi concordants. Le dosage du calcium sous forme d'oxalate s'est avéré très irrégulier et, dans la plupart des cas, nous avons dû nous contenter d'obtenir la masse de chaux par différence entre la masse totale de précipité et la masse d'anhydride vanadique effectivement dosée.

Vanadates de calcium obtenus.

Résumons en un tableau les variations du pH et de p en fonction des quantités d'acide ou de base ajoutés à 2/1000 molécule de métavanadate :

HCIN	pH	p	
3 cc.	1,9	0,58	0,50
1 cc. 5	2,7	0,50	
1 cc.	2,9	0,54	
0 cc. 1	4,9	0,75	
0 cc.	6,1	0,85	
CH ³ CO ² H pur			
10 cc.	2,8	0,25	0,27
9 cc.	3,1	0,29	
1 cc.	3,6	0,48	
CH ³ CO ² H N			
5 cc.	4,9	0,45	0,48
1 cc.	4,9	0,48	
0 cc. 1	4,9	0,50	
0 cc.	5,1	1,10	
NaOH N			
0,5	6,1	1,51	2
0,7	7,8	1,92	
1	8,4	2,2	
2	8,9	2,1	
3	9,1	2,1	
4	9,3	2	
4,5	10,8	3	3
5	10,8	2,9	
6	10,9	2,9	
NH ⁴ OH N			
22 cc.	9,4	2,10	
NH ⁴ OH 9,2N			
12 cc. 6	11,5	2,71	

Les difficultés d'obtention des vanadates de calcium et l'incertitude de beaucoup d'analyses ne nous permettent pas d'être aussi affirmatifs que pour les vanadates des métaux précédents.

1^o *Orthovanadate de calcium.*

Il semble bien que nous ayons l'orthovanadate de calcium $V^2O_5, 3CaO$ par double décomposition pour un pH compris entre 10,7 et 11. Au delà de 11 une abondante précipitation de chaux, difficile à éliminer par lavage, fausse les mesures. L'orthovanadate est un sel, blanc grenu.

Les précipités obtenus en solution ammoniacale pour des pH compris entre 9,4 et 11,5 ne sont que des mélanges d'ortho et de pyrovanadate.

2^o *Pyrovanadate de calcium.*

Pour des pH compris entre 7,8 et 9,3 nous obtenons le pyrovanadate $V^2O_5, 2CaO$, composé blanc, pulvérulent, qui jaunit à chaud, sans fondre au Bunsen.

3^o *Métavanadate de calcium.*

Le métavanadate V^2O_5, CaO , précipite peut-être pour des valeurs du pH comprises entre 5 et 6. Nous n'avons pu arriver à le déterminer avec certitude. Il s'est présenté comme un précipité blanc crème, fondant et noircissant par chauffage au Bunsen.

4^o *Bivanadate de calcium.*

Pour des pH compris entre 1,9 et 2,9 avec l'acide chlorhydrique et entre 3,6 et 4,9 avec l'acide acétique, nous avons obtenu, par de fortes additions d'alcool et d'éther, des composés cristallins d'un jaune plus ou moins orangé qui semblent être le bivanadate $2V^2O_5, CaO$. Mais il y a de nombreuses irrégularités dans sa formation.

Peut-être au voisinage de pH 4,9 chlorhydrique se forme-t-il $4V^2O^5$, $3CaO$ ou $3V^2O^5$, $2CaO$.

Pour les pH extrêmes acétiques de 2,8 à 3,1 nous avons peut-être du tri ou même du tétravanadate 3 ou $4V^2O^5$, CaO .

En définitive l'existence de 4 sels semble établie.

D. — LES VANADATES DE PLOMB.

Le plomb divalent se rapproche à bien des égards des métaux alcalino-terreux. L'insolubilité de son suflate permet d'employer pour lui des méthodes d'analyse calquées sur celles des alcalino-terreux lourds. Nous allons donc étudier les vanadates de plomb à la suite des vanadates alcalino-terreux.

Données bibliographiques.

Roscoe ⁽⁶³⁾ a précipité l'orthovanadate de plomb en additionnant d'acétate de plomb une solution d'orthovanadate de sodium. Tammann ⁽⁸⁸⁾ de Carli ⁽⁹³⁾, Balarew ⁽⁸¹⁾ l'ont obtenu à partir des oxydes chauffés ensemble. C'est un composé blanc fondant à 952^0 .

Le pyrovanadate de plomb jaune et cristallisé est obtenu par Ditte ⁽⁴¹⁾, Roscoe ⁽⁶⁹⁾ en ajoutant de l'acétate de plomb à une solution de pyrovanadate alcalin.

La déchenite est un métavanadate de plomb naturel. Elle a été analysée par Bergmann ⁽⁹⁴⁾, Fischer et Nessler ⁽⁹⁵⁾, Brush ⁽⁹⁶⁾, etc... Berzélius ⁽⁴¹⁾, Roscoe ⁽⁶⁹⁾, Carnot ⁽⁴⁰⁾ signalent l'obtention du métavanadate de plomb par double décomposition sous forme d'une poudre blanche, alors que le composé naturel est brun rouge ou rouge sombre.

(93) DE CARLI. — *Atti Acad. Lincei* (6), **1** 533, 1925.

(94) BERGMANN. — *Pogg. Ann.*, **80**, 393, 1850.

(95) FISHER et NESSLER. — *Ber. Nat. Ges. Freiberg*, **1**, 3, 1854.

(96) BRUSCH. — *Am. J. Sci.* (2), **24**, 116, 1857.

L'existence d'un composé intermédiaire entre le méta et le pyrovanadate est contestée ; sa formule serait $2V^2O^5, 3PbO$ (Ephraïm et Beck ⁸³).

Un seul sel acide est signalé : le bivanadate de plomb $2V^2O^5, PbO$, préparé par double décomposition à partir d'un bivanadate alcalin (Roscoe ⁶⁹).

Obtention des vanadates de plomb.

Nous avons préparé ces vanadates d'une manière analogue à celle employée pour l'obtention des vanadates alcalino-terreux. Comme le chlorure de plomb est peu soluble à froid, l'acide minéral dont nous nous sommes servis est l'acide nitrique. Le sel de plomb utilisé a été le nitrate ou l'acétate, la solution étant acidifiée par l'acide nitrique ou l'acide acétique.

Nous avons exploré l'intervalle de pH compris entre 1,3 et 11,7. Dans tout cet intervalle les vanadates de plomb sont peu solubles ou insolubles. Pour des pH compris entre les valeurs 2 et 11,4, il y a précipitation totale du vanadium ; hors de ces limites, il n'y a que précipitation partielle. Ces précipités ont toujours été lavés à l'eau distillée.

Analyse des vanadates de plomb.

Le dosage est identique à celui des vanadates de baryum. Les résultats sont un peu moins concordants à cause de la solubilité sensible du sulfate de plomb. Nous avons opéré de deux façons différentes :

1° Nous solubilisons le vanadate de plomb par un traitement à l'acide nitrique. Nous ajoutons à la solution nitrique 2 cc. environ d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. A partir d'une masse de vanadate de plomb de 0 g. 273 obtenue en milieu de pH 11,4, nous avons une masse de sulfate de plomb de 0 g. 277 correspondant à une masse d'oxyde de 0 g. 204. Le filtrat est

éaporé presque à sec en présence d'un courant de gaz sulfureux qui facilite l'élimination de l'acide azotique en le réduisant à l'état de peroxyde d'azote. Il est ensuite repris par l'eau, réduit par le gaz sulfureux, porté à l'ébullition dix minutes pour éliminer le gaz sulfureux en excès et titré par une solution décinormale de permanganate de potassium. Il en faut 5 cc. 9, ce qui correspond à une masse d'anhydride vanadique de 0 g. 054. La somme des masses de l'anhydride vanadique et de l'oxyde de plomb n'est que 0 g. 258 au lieu de 0 g. 273. La différence atteint 6 % et s'explique par la solubilité notable du sulfate de plomb en milieu nitrique. La composition correspondant à cette analyse est V^2O_5 , 3,09PbO.

2^o On peut traiter à chaud le vanadate de plomb par l'acide sulfurique étendu. L'anhydride vanadique est dissout et le plomb passe à l'état de sulfate séparable par filtration. A partir d'une masse de vanadate de plomb de 0 g. 607 obtenue en milieu de $pH = 1,8$, nous avons une masse de sulfate de plomb de 0 g. 588 correspondant à une masse d'oxyde de plomb de 0 g. 434. Le filtrat réduit par le gaz sulfureux, porté dix minutes à l'ébullition et oxydé par une solution décinormale de permanganate de potassium exige 17 cc. 6 de cette liqueur, ce qui correspond à une masse d'anhydride vanadique de 0 g. 160.

La somme des masses d'anhydride vanadique et d'oxyde de plomb est 0 g. 594. Elle ne diffère que de 2 % de la valeur de la masse initiale.

Vanadates de plomb obtenus.

Résumons nos observations en un tableau :

	pH	p	
$\text{NO}^3\text{H pur} + (\text{NO}^3)^2\text{Pb} :$			
0 cc. I	1,4	1,61	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H N} + (\text{NO}^3)^2\text{Pb} :$			
12 cc.	1,8	1,95	}
2 cc.	1,8	1,98	
$\text{NaOH N} + (\text{NO}^3)^2\text{Pb} :$			2.
1 cc.	1,8	2,0	}
1 cc. 5	2,4	2,09	
4 cc.	4,4	3	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Pb} :$			
15 cc.	4,2	3,15	}
9 cc.	4,2	2,95	
8 cc.	4,3	2,98	
6 cc.	4,4	3,06	
4 cc.	4,6	3,02	
			3,04
$\text{NaOH N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Pb} :$			
3 cc.	11,4	3,09	}
8 cc.	11,6	3,04	
$\text{NH}^4\text{OH N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Pb} :$			
0 cc.	4,5	2,34	
2 cc.	5,1	2,96	
2 cc. 5	5,2	3,17	
3 cc. 5	5,8	3,35	
5 cc.	7,6	3,99	
$\text{NH}^4\text{OH 10 N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Pb.}$			
4 cc.	9,9	5,2	

1^o *Orthovanadate de plomb.*

Le tableau précédent nous montre que l'orthovanadate de plomb V^2O^5 , $3PbO$ précipite lorsque le pH de la liqueur est compris entre 4,2 et 11,6, le pH étant diminué par l'acide acétique ou nitrique, et augmenté par la soude. La solubilité du plombite de sodium explique l'obtention d'un sel non basique pour les valeurs élevées du pH. Nous avons recommandé pour le dosage la zone de pH de 4,3 à 5 parce que tout le vanadium y précipite et qu'il ne s'y forme point de carbonate (97). Si le vanadate soluble utilisé est celui d'ammonium, le pH étant augmenté par addition d'ammoniaque, on obtient l'orthovanadate sur un palier beaucoup plus court entre les valeurs 5,1 et 5,2 du pH. Au delà, l'hydrate de plomb précipite, l'ammoniaque n'étant pas susceptible de le fixer sous forme de plombite. L'orthovanadate de plomb est un précipité blanc, floconneux, qui sèche en donnant une poudre blanche. Les conditions de préparation de Roscoe correspondent à un pH de 11,4.

2^o *Pyrovanadate de plomb.*

Le tableau nous montre l'obtention de ce sel V^2O^5 , $2PbO$ pour des pH compris entre les valeurs 1,8 et 2,4. Nous avons dû ajouter du nitrate de plomb à des solutions vanadiques toujours plus acides que celle de pyrovanadate de sodium. Dans les conditions où Ditte et Roscoe signalent la formation de pyrovanadate, c'est en réalité l'orthovanadate de plomb qui précipite.

Ce pyrovanadate de plomb forme un précipité gélatineux jaune crème qui sèche en donnant une poudre grise.

3^o *Vanadate $2V^2O^5$, $3PbO$.*

En acidifiant par l'acide nitrique et en précipitant par le nitrate de plomb, nous avons obtenu pour le pH de 1,4 un sel

(97) CARRIÈRE et GUITER. — C. R. 204, 1937, 1339.

dont la composition se rapproche de celui qui est signalé par Ephraïm et Beck. Mais nous n'avons pu déterminer un intervalle de pH correspondant, car la précipitation devient rapidement impossible en milieu fortement nitrique. Ce composé d'existence douteuse n'est apparu que pour une valeur de pH. C'est un précipité orangé devenant brun gris par séchage.

Nous n'avons pu obtenir par double décomposition le métavanadate de plomb, et, à fortiori, le bivanadate.

E. — CONCLUSIONS RELATIVES AUX VANADATES

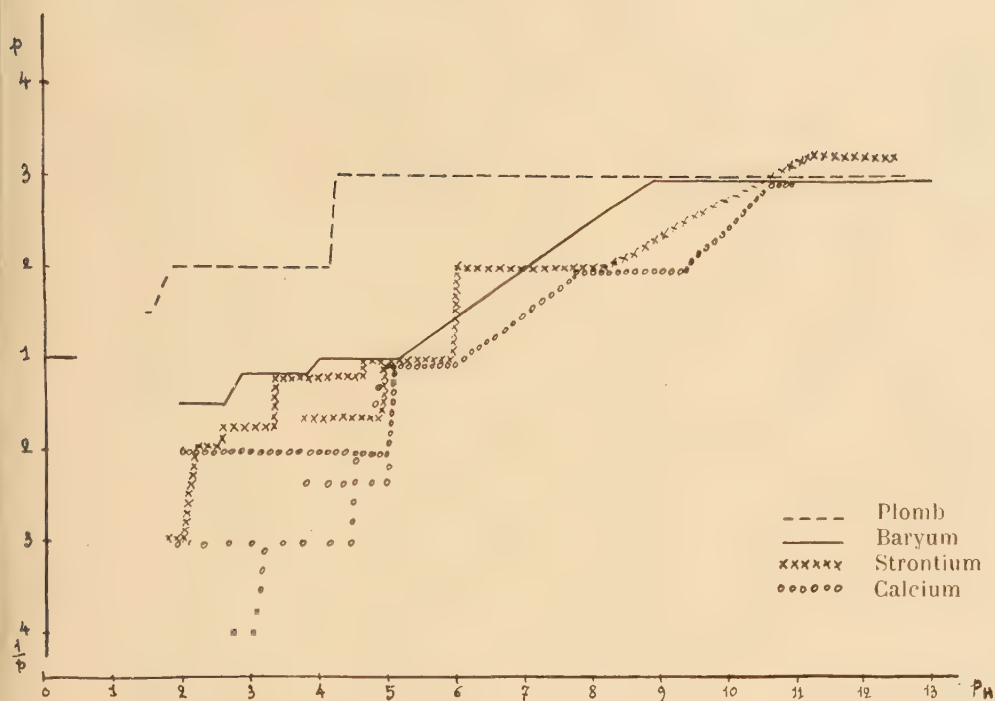
ALCALINO-TERREUX.

Nous avons résumé en un tableau les résultats relatifs aux vanadates alcalino-terreux (Voir p 78-79).

Comme pour les vanadates alcalins et d'une manière encore plus frappante ici, nous remarquons que la chimie du métal s'enrichit lorsque sa masse moléculaire diminue.

Pour le plomb, nous n'avons identifié d'une manière certaine que deux sels ; pour le baryum, ce nombre passe à quatre ; pour le strontium, à huit. Pour le calcium, si les difficultés opératoires ne nous ont permis d'en caractériser que quatre, nous en avons entrevu neuf. Les données de la littérature chimique varient exactement dans le même sens que nos propres observations.

L'insolubilité des vanadates décroît régulièrement quand nous passons des métaux lourds aux légers.



Métaux alcalino-terreux.

CONCLUSIONS RELATIVES AUX VANADATES ALCALINO-TERREUX.

P	Vanad. de Plomb		Vanad. de Baryum		Vanad. de Strontium		Vanad. de Calcium	
	Auteurs	pH observé par Guiter	Auteurs	pH observé par Guiter	Auteurs	pH observé par Guiter	Auteurs	pH observé par Guiter
$\frac{10}{3}$						11,2 à 12,3		
3	Roscoe, Tammann, De Carli, Balarew.	4,2 à 11,6	Hedwall von Sweigbergk	8,8 à 12,5	Ditte		Tammann et Balarew	10,8 à 11
2	Ditte, Roscoe	1,8 à 2,4	Carnot, Hedwall von Sweigbergk		Ditte	6 à 8,2 (sodique) 10 à 10,8 (ammoniacal)	2 et 2,5 H ₂ O 9 H ₂ O Roscoe, Ditte, Hess et Schaller	7,8 à 9,3
$\frac{3}{2}$	Ephraïm et Beck	1,4 ?						
1	Bergmann, Fischer, Nessler, Brush, Berzélius, Roscoe, Carnot.		Berzélius, Norblad, Ditte, Balarew.	4 à 5,1	4 H ₂ O Berzélius, Norblad, Manasse.	4,6 à 4,9 (chlorhydrique) et 5,2 à 6 (acétique)	3 et 4 H ₂ O Hess, Foshag, Schener, Berzélius, Norblad.	5,1 à 6,1 ?
$\frac{6}{7}$				9 H ₂ O ? 2,8 à 3,7		3,3 à 4,6 (chlorhydrique)		

$\frac{5}{5}$			Norblad		15 H ² O Manasse.		15 H ² O Von Hauer	4,9 ?
$\frac{3}{4}$								
$\frac{2}{3}$			14 ou 12 H ² O Ditte, Ephraïm et Beck.	9 H ² O ? 1,9 à 2,6		3,4 à 4,8 (acétique)	11 H ² O Pascoïte	4,9 ?
$\frac{3}{5}$			19 H ² O Greilich, Foch, Berzélius, Manasse, Von Hauer.					
$\frac{4}{7}$					30 H ² O Manasse	2,6 à 3,3 (chlorhydrique)		
$\frac{1}{2}$	Roscoë				9 H ² O Greilich	2,2 à 2,5 (chlorhydrique)	Berzélius, Ditte, Norblad, Von Hauer.	1,9 à 2,9 (chlorhydrique) 3,6 à 4,9 (acétique)
$\frac{3}{7}$							7 H ² O Manassé	4,9 ?
$\frac{3}{2}$							26 H ² O Manasse	
$\frac{1}{3}$					13,5 H ² O Manasse, Von Hauer.	1,8 à 2,1 (chlorhydrique)	12 H ² O Ditte	2,8 ?
$\frac{1}{4}$					11 H ² O Manasse			2,8 ?

CHAPITRE IV

LES VANADATES DE MÉTAUX MONOVALENTS

Il est de coutume de diviser en trois groupes les métaux qui figurent dans la première colonne de la classification de Mendeleïeff :

1^o Le groupe des métaux alcalins lourds : Coesium, Rubidium, Potassium, auxquels il faut ajouter l'Ammonium, qui présentent intégralement les propriétés typiques des métaux alcalins.

2^o Le groupe des métaux lourds monovalents : cuivre, argent, mercure, dans lequel nous trouvons un métal à proprement parler monovalent, l'argent, qui possède en commun avec les métaux alcalins certaines propriétés, et deux métaux, le cuivre et le mercure, donnant des groupements divalents de deux atomes soit une valence libre par atome.

3^o Le groupe des métaux alcalins légers : Sodium et Lithium. Le lithium fait la transition avec les métaux alcalino-terreux. Le sodium joue un rôle intermédiaire et, suivant le point de vue où l'on se place, prolonge les propriétés caractéristiques de l'un quelconque des trois groupes. Nous l'avons étudié à propos des métaux alcalins pour comparer ses vanadates à ceux de potassium et d'ammonium. Nous allons maintenant étendre cette

comparaison aux métaux du deuxième groupe. Toutefois, nous avons délibérément laissé de côté le cas du cuivre, pour lequel il n'est pas possible d'obtenir de solutions salines aqueuses. La solubilité du chlorure cuivreux dans les solutions concentrées chlorhydriques ou ammoniacales ne nous permettrait pas d'étudier les vanadates correspondants dans une étendue suffisante de l'échelle des pH.

Nous nous bornerons donc à l'étude des vanadates d'argent et des vanadates mercurieux.

A. — LES VANADATES D'ARGENT.

Données bibliographiques.

L'orthovanadate d'argent prend naissance par mélange de deux solutions, l'une de vanadate alcalin, l'autre d'azotate d'argent. Il est insoluble et Britton et Robinson ⁽³⁹⁾ ont étudié sa précipitation. Selon eux, son aspect et sa facilité de filtration peuvent varier, sa composition étant constante. C'est un composé orangé. Il est soluble dans l'acide nitrique et l'ammoniaque selon Roscoe ⁽⁶⁹⁾, insoluble dans l'ammoniac liquide selon Franklin et Krauss ⁽⁹⁸⁾.

Le pyrovanadate d'argent est un précipité jaune vif, que l'on recueille par mélange de solutions d'azotate d'argent et de pyrovanadate soluble selon Ditte ⁽⁴¹⁾, Prandtl et Hess ⁽⁹⁹⁾, Hall ⁽¹⁰⁰⁾. Il cristallise en prismes transparents. Carnelley ⁽⁷²⁾ fixe son point de fusion à 383° à 4° près. Britton et Robinson ⁽³⁹⁾ indiquent, par titrage potentiométrique, la précipitation de pyrovanadate d'argent si l'on part exactement de pyrovanadate

(98) FRANKLIN et KRAUSS. — *Am. Chem. J.*, **20**, 829, 1898.

(99) PRANDTL et HESS. — *Z. Anorg. Chem.*, **82**, 122, 1913.

(100) HALL. — *J. Chem. Soc.*, **51**, 751, 1887.

alcalin. Pour des compositions du sel alcalin intermédiaires entre le pyro et l'orthovanadate, il précipite d'abord de l'orthovanadate, puis du pyrovanadate sans qu'il existe aucun sel d'argent intermédiaire.

Contrairement à l'opinion de plusieurs auteurs, les travaux de Britton et Robinson (³⁹) ont démontré qu'il n'y avait pas de vanadate d'argent de composition $2V^2O^5, 3Ag^2O$.

Le métavanadate d'argent précipite quantitativement, toujours selon Britton et Robinson (³⁹), par action de l'azotate d'argent sur une solution de métavanadate V^2O^5, Na^2O . Si la composition du vanadate alcalin est V^2O^5, xNa^2O telle que $2 > x > 1$, on précipite un mélange de pyro et de métavanadates.

Ditte (⁴¹) a préparé le composé $3VO^3Ag, 2NH^3, H^2O$ par évaporation sur l'acide sulfurique d'une solution de pyrovanadate d'argent dans l'ammoniaque. Les cristaux obtenus sont des aiguilles jaunes.

Obtention des vanadates d'argent.

Nous avons fait agir une solution normale de nitrate ou d'acétate d'argent en excès sur une solution vanadique titrée, additionnée préalablement d'acide nitrique, acétique, de soude ou d'ammoniaque. Les précipités ont été lavés à l'eau distillée, séchés et recueillis sans brûler le filtre dont la combustion pourrait réduire l'oxyde d'argent. Nous avons effectué des précipitations en milieu de pH compris entre 1 et 7. Au delà de 7, l'oxyde d'argent précipite ; en deça de 1 la solubilité du vanadate d'argent devient considérable. De 1,6 à 7 il y a précipitation totale du vanadium.

Analyse des vanadates d'argent.

Prenons comme exemple le pyrovanadate d'argent obtenu par addition de 2 cc. 2 de soude N et 6 cc. de nitrate d'argent N à 25 cc. d'une solution 0,08 N de métavanadate de sodium. Nous effectuons l'opération à l'ébullition et il se forme un abon-

dant précipité jaune franc qui filtre facilement. Le filtrat a un pH de 3,8 et la masse du précipité lavé et séché est de 0 g. 664.

Nous dissolvons ce précipité dans 10 cc. d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Nous précipitons l'argent par 7 cc. d'acide chlorhydrique normal.

Après filtration, lavage et séchage, nous pesons le chlorure d'argent ; sa masse est de 0 g. 590, correspondant à une masse d'oxyde d'argent de 0 g. 477.

Le filtrat, additionné des eaux de lavage, est traité à l'ébullition par un excès de permanganate de potassium qui oxyde l'acide chlorhydrique et le fait dégager sous forme de chlore. Ce filtrat est ensuite réduit par le gaz sulfureux, porté dix minutes à l'ébullition et réoxydé par du permanganate en solution décimale.

Il en faut 20 cc. 1 qui correspondent à une masse d'anhydride vanadique de 0 g. 183.

La somme $0\text{ g. }477 + 0\text{ g. }183 = 0\text{ g. }660$ nous redonne bien à 0,7 % près la masse totale de précipité.

Vanadates d'argent obtenus.

Résumons en un tableau les variations du pH et du nombre p en fonction des volumes d'acide ou de base ajoutés à 1/1000^e de molécule d'anhydride vanadique sous forme de métavanadate alcalin.

Comme précédemment, le métavanadate de sodium est préparé en additionnant la solution de vanadate de sodium commercial d'une quantité calculée d'acide nitrique ou acétique, suivant que nous voulons acidifier ultérieurement par l'un ou l'autre de ces deux acides.

	pH	p	
$\text{NO}^3\text{H pur} + \text{NO}^3\text{Ag} :$			
0 cc. 5	1,1	0,53	} 0,53
0 cc. 2	1,6	0,52	
0 cc. 25	1,8	0,56	

$\text{NO}^3\text{H N} + \text{NO}^3\text{Ag} :$			
2 cc.	2,1	0,73	} 1,03
1 cc.	2,6	0,88	
0 cc. 5	3,3	1,03	
0 cc.	3,5	1,04	

$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H pur} + \text{NO}^3\text{Ag} :$		
2 cc.	3,3	0,62
1 cc.	3,6	0,78
0 cc. 7	3,8	0,97

CH ³ CO ² H N + NO ³ Ag			
12 cc.	3,9	0,96	} I
10 cc.	4,2	0,98	
8 cc.	4,3	0,97	
7 cc.	4,4	1,01	
5 cc.	4,6	1,03	
4 cc.	4,8	1,84	

$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H N} + \text{CH}^3\text{CO}^2\text{Ag} :$		
4 cc.	5,5	1,91
0 cc.	5,2	2,52

NaOH N + NO ³ Ag :			
0 cc. 5	3,6	1,39	} 2
1 cc. 7	3,6	1,90	
2 cc. 2	3,8	2,04	
2 cc. 3	4,1	2,04	} 3
3 cc. 5	4,8	2,83	
4 cc. 5	7.	3,15	

	pH	p
NaOH N + CH ³ CO ² Ag :		
2 cc.	5,9	2,66
NH ⁴ OH 10 N + NO ³ Ag :		
0 cc.	4,2	1.
0 cc. 2	5,8	2,04
0 cc. 6	6,7	2,82
1 cc.	7,1	2,87
2 cc.	8,5	2,90
8 cc.	9	3,05

3

1⁰ Orthovanadate d'argent.

L'orthovanadate d'argent V²O⁵, 3Ag²O apparaît quand la composition du vanadate alcalin est voisine de celle de l'orthovanadate. Le pH varie de 4,8 à 7 à partir de vanadate de sodium et de 6,7 à 9 à partir de vanadate d'ammonium. Les limites entre lesquelles l'orthovanadate d'argent précipite varient donc avec la nature du vanadate et de la base ajoutée.

L'orthovanadate d'argent se présente comme un précipité orangé ; par dessiccation il donne une poudre caki, qu'une calcination prolongée rend rouge brique.

2⁰ Pyrovanadate d'argent.

Le pyrovanadate d'argent V²O⁵, 2Ag²O précipite aussi lorsque le vanadate alcalin a sensiblement la composition correspondante. Nous l'avons obtenu entre les valeurs du pH 3,8 et 4,1, soit dans un court intervalle de pH.

C'est un précipité jaune franc, fondant très facilement pour donner par solidification un corps brun rouge. Séché, il se transforme en une poudre jaune sale.

3^o *Métavanadate d'argent.*

Le métavanadate d'argent V^2O^5 , Ag^2O est obtenu lorsque le pH varie de 3,3 à 3,5 en milieu nitrique et de 3,8 à 4,6 en milieu acétique. En milieu nitrique, l'intervalle de pH très court correspond à la composition du métavanadate alcalin.

En milieu acétique, nous obtenons un intervalle de pH plus long mais avec une légère variation continue de p, ainsi que nous l'avons signalé à propos des méthodes d'analyse.

Le métavanadate d'argent est un précipité beige qui par séchage devient brun.

4^o *Bivanadate d'argent.*

Nous avons enfin obtenu un corps qui n'avait pas été signalé : le bivanadate d'argent, de formule $2V^2O^5$, Ag^2O . Il précipite pour les valeurs du pH comprises entre 1,1 et 1,8. C'est un précipité vermillon qui par séchage prend une teinte chocolat.

Nous ne croyons pas que la composition $4V^2O^5$, $3Ag^2O$, obtenue à deux reprises, corresponde à un composé défini.

B. — LES VANADATES MERCUREUX.

Données bibliographiques.

Carnot (⁴⁰) est le seul auteur qui signale l'obtention de vanadate mercurieux. Il s'agit du métavanadate qu'il obtient en traitant par du nitrate mercurieux en solution une liqueur de métavanadate d'ammonium. C'est un précipité jaune orangé.

Obtention des vanadates mercurieux.

Nous avons fait agir une solution normale de nitrate mercurieux (en liqueur nitrique) sur 25 cc. de la solution de métavanadate de sodium 0,08 N ou 50 cc. de métavanadate d'am-

monium 0,04 N. La quantité de solution de nitrate mercureux utilisée a été de 5 cc. quand la liqueur vanadique était acidifiée, de 10 cc. quand elle ne l'était pas. Nous avons fait varier le pH par additions d'acide nitrique ou de soude. Notre étude s'est limitée à la zone de pH s'étendant de 0,4 à 5. En deçà, il n'y a pas de précipitation en solution nitrique concentrée ; au delà, il précipite de l'hydrate mercureux reconnaissable à sa couleur noire qui le différencie des vanadates mercureux de teinte jaune ou orangée. En solution ammoniacale l'hydrate précipite au-dessus de $\text{pH} = 1$. Nous n'avons jamais eu précipitation totale du vanadium. Les vanadates mercureux sont toujours plus ou moins solubles. Nous rinçons à l'eau distillée.

Analyse des vanadates mercureux.

Lorsque l'on est en possession d'un vanadate mercureux, son analyse est très simple. Comme pour tous les sels de mercure à anhydride non volatil, il suffit de calciner pour que le mercure, issu de l'oxyde de mercure décomposé, se volatilise et il reste uniquement l'anhydride d'acide.

Le point délicat, pour que la différence représente bien la masse d'oxyde mercureux, est d'avoir le vanadate mercureux bien sec. Voici un exemple d'opération :

Nous laissons une demi-heure le vanadate mercureux préparé sur son filtre placé sur un triangle reposant sur une capsule de porcelaine. Celle-ci est chauffée au Bunsen, par l'intermédiaire d'une toile métallique. Nous réalisons ainsi un chauffage très régulier, assez énergique pour éliminer toute humidité, mais pas assez pour décomposer le vanadate mercureux comme nous nous en assurons par des pesées après chauffages successifs. La température réalisée de 180° . C'est là le seul point délicat de ces analyses. Le vanadate étant sec, nous le pesons. La masse est de 1 g. 206. Nous en prélevons 0 g. 216 que nous calcinons au rouge. Le produit bouillonne tant que le mercure se dégage, puis s'immobilise en anhydride vanadique fondu. La masse d'anhydride vanadique est 0 g. 027 et il a disparu 0 g. 189 d'oxyde mercureux.

La masse d'oxyde mercurieux correspondant à une molécule d'anhydride vanadique est 1274 grammes, ce qui nous donne V^2O_5 , 3,06Hg 2O comme formule du produit.

Si tout le vanadium avait précipité, la masse du précipité eût été de 1 g. 456 au lieu de 1 g. 206.

Vanadates mercurieux obtenus.

Résumons en un tableau les résultats obtenus :

NO 3 H pur	pH	p	
4 cc.	0,2	soluble	
2 cc.	0,4	1,02	}
1 cc.	0,6	0,99	
0 cc. 5	0,8	0,98	
0 cc. 2	1.	1,44	}
0 cc.	1,2	1,52	
			1,49

NaOH N			
2 cc.	1,6	1,87	
3 cc.	1.8	2,45	
3 cc. 5	2	2,80	
3 cc. 75	2,3	3,06	}
4 cc.	5.	3,02	
8 cc.	7,6	5,8	
			3,03

NH 4 OH 10 N			
0 cc.	0,8	1,00	}
0 cc. 1	0,9	1,09	
0 cc. 4	1.	1,58	
			1,04

1⁰ *Orthovanadate mercureux.*

L'orthovanadate mercureux V^2O^5 , $3Hg^2O$ précipite pour des valeurs du pH comprises entre 2,3 et 5 à partir de vanadate de sodium. Il se présente comme un précipité orangé sale, donnant par dessiccation un produit caki.

2⁰ *Vanadate* $2V^2O^5$, $3Hg^2O$.

Le sel de composition $2V^2O^5$, $3Hg^2O$, semble précipiter pour les valeurs de pH comprises entre 1 et 1,2. Il y a un intervalle très court, mais sensible.

Ce sel se présente comme un précipité orangé rosé qui, par dessiccation, donne une poudre marron rosé.

3⁰ *Métavanadate mercureux.*

Le métavanadate mercureux V^2O^5 , Hg^2O précipite pour les valeurs du pH comprises entre 0,4 et 0,8 en milieu fortement nitrique. Ce corps se présente comme un précipité ocre rouge et, par dessiccation, il donne une poudre rouge excelsior. Ce sel est vraisemblablement bi-hydraté.

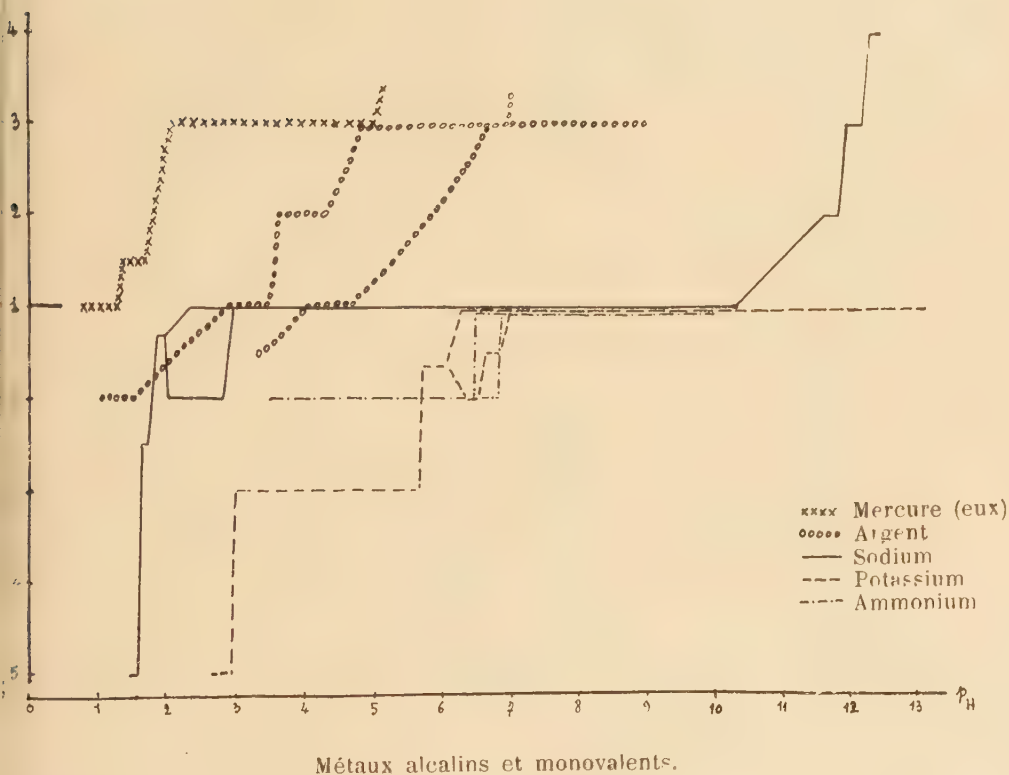
Les deux premiers de ces trois sels n'ont jamais été mentionnés. Le troisième a été identifié par Carnot uniquement à partir de métavanadate d'ammonium. La teinte jaune qu'il indique tire en réalité beaucoup sur le rouge.

C. — CONCLUSIONS RELATIVES AUX VANADATES

DE METAUX MONOVALENTS.

Résumons en un tableau les résultats relatifs aux vanadates des métaux de la série : mercure mercureux, argent, sodium. (Voir p. 92-93).

Ici encore, le nombre des vanadates du métal augmente lorsque la masse moléculaire diminue. Pour le mercure, nous identifions 3 sels, pour l'argent 4, pour le sodium 8.



On observe qu'un vanadate correspondant à une valeur donnée de p précipite pour un pH d'autant plus faible que la masse moléculaire du métal est plus forte.

La première de ces remarques est vérifiée pour les trois séries étudiées, la deuxième pour les deux dernières seulement.

CONCLUSIONS RELATIVES AUX VANADATES DE METAUX MONOVALENTS

p	Vanadates mercureux		Vanadates d'argent		Vanadates de Sodium	
	Auteurs	pH observé par Guiter	Auteurs	pH observé par Guiter	Auteurs	pH observé par Guiter
1					26 et 30 H ² O Ditte	? pH = 12,3 ?
3		2,3 à 5	Britton et Robinson Roscoe-Franklin et Krauss	4,8 à 7	Anhydre, 7, 10, 12, 13 H ² O Ditte, Roscoe, Hall, Baker, Carnelley	Anhydre 12,2 à 11,8
2			Ditte, Prandl et Hess, Carnelley, Britton et Robinson, Hall	3,8 à 4,1	Anhydre et 18 H ² O Ditte-Rammelsberg, Norblad, Roscoe, Motylewsky	6 H ² O 11,8
$\frac{3}{2}$		1 à 1,2				
1	Carnot	2 H ² O 0,4 à 0,8	Britton et Robinson, Ditte	3,2 à 3,5 (nitrique) et 3,7 à 4,7 (acétique)	1,2, 2,5, 3 et 4 H ² O Ditte, Roscoe, Norblad, Dullberg, Carnelley, Perrakis, Britton et Robinson.	3 et 4 H ² O 2,3 à 10,2
$\frac{3}{4}$						16 H ² O pH = 1,8
2					Anhydre, 10, 16, 18 H ² O	

0							23 H ² O Von Rex	
$\frac{3}{5}$							35 H ² O Schmitz-Dumont.	
$\frac{4}{7}$						1 à 1,9	5 et 9 H ² O Ditte	7 H ² O 2 à 2,8
$\frac{1}{2}$							33 H ² O Rothenbach	35 H ² O
$\frac{3}{7}$							28 H ² O Rothenbach	25 H ² O
$\frac{2}{5}$							3 et 9 H ² O Ditte, Norblad	pH = 1,7
$\frac{1}{3}$							7,5 et 8,5 H ² O Baragiola	
$\frac{1}{4}$								
$\frac{1}{5}$								9 H ² O Colloidal 1,6

CHAPITRE V

LES VANADATES DE MÉTAUX DIVALENTS

Nous englobons sous cette appellation les vanadates magnésiens (de magnésium, zinc, cadmium, nickel, cobalt, manganèse) cuivriques, mercuriques, stanneux.

Nous excluons des métaux magnésiens le fer et le chrome divalents, parce que ces métaux sont trop oxydables à cette valence pour subsister en présence d'anhydride vanadique oxydant ⁽¹⁰¹⁾.

Nous nous sommes bornés à étudier les vanadates insolubles dans l'eau. Pour chaque métal, nous avons considéré la zone de pH limitée, du côté des valeurs faibles, par la solubilité totale des vanadates dans l'eau, du côté des valeurs élevées, par la précipitation de l'hydrate.

Tous ces vanadates sont dissous par l'acide sulfurique, et nous utiliserons uniformément cette propriété pour leur analyse.

Quand nous avons mentionné l'emploi d'un acétate métallique, il a été constitué en ajoutant des quantités équivalentes d'acétate de sodium et de sulfate métallique. Pour le cuivre seul nous avons réellement ajouté une solution d'acétate cuivrique.

(101) WILLARD et YOUNG. — *Ind. Eng. Chemistry*, **20**, 769, 1928 ; **20**, 972, 1928.

DOUGHERTY. — *Chem. News*, **111**, 304, 1915.

SOMEYA. — *Z. Anorg. Chem.*, **139**, 237, 1924 ; **152**, 391, 1926 ; *Sci. rep. Tohotru, Imp. Univ.*, **14**, 235, 577, 1925.

A. — LES VANADATES DE MAGNÉSIUM.

Données bibliographiques.

Le métavanadate de magnésium V^2O^5 , MgO , $6H^2O$, très soluble dans l'eau (Ditte, ⁴¹), a été préparé par de Carli (⁹³) en chauffant ensemble la magnésie et l'anhydride vanadique. Sa composition a été étudiée par Manasse (⁴²), Sugiura et Baker (¹⁰²) et Berzélius (⁴¹).

Par double décomposition Manasse (⁴²) prépare le sel $3V^2O^5$, $2MgO$, $19H^2O$ en cristaux rouges tricliniques qui deviennent anhydrides à 200^0 .

Baker et Sugiura (¹⁰²) et Manasse (⁴²) obtiennent le composé dimorphe $5V^2O^5$, $3MgO$, $28H^2O$ triclinique holoèdre.

Manasse signale enfin l'octo et l'enneahydrate du bivanadate.

Obtention des vanadates de magnésium.

Tous les vanadates énumérés ci-dessus sont solubles et sortent donc du cadre que nous nous sommes tracés.

En acidifiant par l'acide sulfurique ou l'acide acétique une solution de métavanadate alcalin et en l'additionnant de sulfate de magnésium, il ne précipite aucun vanadate.

Nous avons donc cherché à obtenir des précipités en traitant par 10 cc. d'une solution normale de sulfate de magnésium une solution d'un vanadate basique de sodium ou d'ammonium contenant 1/1000 molécule d'anhydride vanadique. Nous opérons à l'ébullition.

Nous avons observé un précipité lorsque le pH était plus grand que 8,7 en solution sodique et que 9 en solution ammoniacale. La précipitation du vanadium n'est que partielle. Pour

(102) SUGIURA et BAKER. — *J. Chem. Soc.*, **35**, 713, 1879.

des pH inférieurs à ces valeurs, elle est nulle. Dans la partie inférieure de la zone de pH la précipitation ne se produit qu'à l'ébullition.

Le précipité obtenu est blanc, mais jaunit légèrement par calcination.

Analyse des vanadates de magnésium.

Nous dissolvons le vanadate étudié dans quelques cc. d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. La dissolution est facile et rapide. Nous dosons alors le vanadium en solution sulfurique par réduction au moyen du gaz sulfureux et oxydation par une solution de permanganate de potassium décimale. La masse de magnésie est obtenue par différence entre la masse totale de précipité calciné et la masse d'anhydride vanadique mise en évidence.

Par exemple, nous avons obtenu à partir d'une liqueur de pH égal à 8,8 une masse de précipité de 0 g. 178.

Nous la dissolvons dans quelques cc. d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, nous réduisons la dissolution par le gaz sulfureux et chassons, par une ébullition de dix minutes, l'excès de réducteur. Il faut pour réoxyder la dissolution 9 cc. 3 de permanganate décimale, correspondant à une masse d'anhydride vanadique de 0 g. 082.

La masse de magnésie contenue dans le vanadate analysé est donc 0 g. 178-0 g. 082, soit 0 g. 096. La masse de magnésie correspondant à une molécule d'anhydride vanadique est 204 g., ce qui correspond à la formule V_2O_5 , 5,1MgO pour le vanadate étudié.

Vanadates de magnésium obtenus.

Résumons en un tableau les valeurs du nombre p en fonction du pH et des centimètres cubes de solution basique ajoutés à 2/1000^e de molécule de métavanadate alcalin.

NaOH N	pH	p
1 cc.		soluble
1 cc. 2	8,7	4,75
2 cc.	8,7	5,1
4 cc.	8,8	5,1
6 cc.	9	5,4
8 cc.	9,1	8

} 5,08

NH ⁴ OH 10 N		
1 cc.	9	7,91
8 cc.	10,4	8,75

Vanadate V²O⁵, 5MgO.

Il semble bien que nous obtenions le vanadate de composition V²O⁵, 5MgO. C'est un précipité blanc gélatineux qui, par dessication donne une poudre crème.

En solution sodique, le palier de précipitation est compris entre les valeurs 8,7 et 9 incluses. En deçà de 8,7 il n'y a pas précipitation. Au delà de 9 la magnésie hydratée précipite.

En solution ammoniacale, il n'y a précipitation à partir de pH = 9 que de composés fortement basiques.

B. — LES VANADATES DE ZINC.

Données bibliographiques.

Ditte ⁽⁴¹⁾ a préparé un vanadate de zinc soluble dans l'eau, qu'il considérait comme un pyrovanadate ; Radau ⁽⁶⁴⁾ y voit un vanadate acide plus condensé. Il se présente en cristaux oranges et résulte, après reprise par l'eau et évaporation, de la réaction entre l'anhydride vanadique et les bromures de sodium et de zinc fondus.

Le métavanadate de zinc V^2O^5 , ZnO , $2H^2O$, signalé par Berzélius ⁽⁴¹⁾ et Ditte ⁽⁴¹⁾ en précipité ou en cristaux jaunâtres, ne serait selon Radau ⁽⁶⁴⁾ qu'un mélange de vanadate acide et de pyrovanadate.

L'hexavanadate tétramétallique $3V^2O^5$, $2ZnO$, $15H^2O$ a été obtenu par Ephraïm et Beck ⁽⁸³⁾ en faisant agir un sel de zinc au bain-marie sur le vanadate correspondant de baryum. Enfin le composé $5V^2O^5$, $3ZnO$, $8H^2O$ est attesté par Ephraïm et Beck ⁽⁶³⁾.

Obtention des vanadates de zinc.

Les vanadates mentionnés dans cette bibliographie sont tous solubles dans l'eau. Nous n'avons donc pas cherché à les obtenir.

Nous nous sommes placés à des valeurs du pH suffisamment élevées pour qu'il y ait formation d'un précipité. Il a fallu pour cela ajouter de la soude ou de l'ammoniaque au métavanadate alcalin, mais, dans le cas du zinc, un précipité apparaît aussi à l'ébullition si la liqueur est légèrement acétique. Nous avons observé des précipités à partir de la valeur du $pH = 4,6$ avec le vanadate de sodium et $4,4$ avec le vanadate d'ammonium.

Les précipités sont blancs, jaunes ou rosés, les filtrats jaunes ou incolores. Nous avons rincé les précipités à l'eau distillée.

Desséchés, ils deviennent jaunes à chaud et blancs à froid.

Analyse des vanadates de zinc.

Nous dissolvons dans l'acide sulfurique étendu le vanadate de zinc à analyser. La dissolution est presque instantanée. Nous réduisons la dissolution par le gaz sulfureux et dosons l'anhydride vanadique par manganimétrie.

La masse d'oxyde de zinc est obtenue par différence.

Par exemple une masse de vanadate de zinc de 0 g. 402 est dissoute dans une dizaine de cc. d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Nous faisons barboter dans la solution un courant de gaz sulfureux à refus, puis portons à l'ébullition

10 minutes pour éliminer l'excès de gaz sulfureux. La réoxydation de la dissolution nécessite 18 c.c de permanganate décinormal. La masse correspondante d'anhydride vanadique est de 0 g. 164. La masse d'oxyde de zinc est donc 0 g. 402 — 0 g. 164 = 0 g. 238.

La masse d'oxyde de zinc correspondant à une molécule d'anhydride vanadique est de 264 g., ce qui nous donne pour ce vanadate la formule $V^2O^5, 3,2ZnO$.

Vanadates de zinc obtenus.

Représentons en un tableau les variations de p en fonction du pH et des volumes d'acide ou d'alcali ajoutés à 2/1000 molécule de métavanadate.

	pH	p
$SO^4H^2 + SO^4Zn :$		
0 cc.	5	1,85
CH^3CO^2H pur + $(CH^3CO^2)^2Zn :$		
1 cc.	4,6	3,3
CH^2CO^2H N :		
9 cc.	4,7	3,6
2 cc.	5	3,55
$NaOH$ N + $SO^4Zn :$		
1 cc.	5,2	3,6
$NaOH$ N + $(CH^3CO^2)^2Zn :$		
2 cc.	5	3,55
4 cc.	5	3,61
6 cc.	7,4	4,53
8 cc.	8,3	5,21
NH^4OH 10 N + $SO^4Zn :$		
0 cc.	4,4	3,9
8 cc.	9,2	5,1

Vanadate $2V^2O^5$, $7ZnO$.

Dans la zone de pH comprise entre 4,6 et 5,2 il semble que nous obtenons le vanadate de composition $2V^2O^5$, $7ZnO$.

Il se présente comme un précipité blanc gélatineux, parfois légèrement crème ou rosé. Séché il donne une poudre blanche très légère, jaunissant à chaud.

Une expérience isolée, réalisée en précipitant par l'alcool un composé cristallin orangé d'une solution de métavanadate de sodium et de sulfate de zinc, indique que la valeur susceptible d'être prise par p au-dessous de 3,5 est 2. Il n'y a donc pas d'orthovanadate de zinc.

En liqueur ammoniacale, on n'obtient que des précipités basiques mal définis.

C. — LES VANADATES DE CADMIUM.

Données bibliographiques.

Selon Berzélius ⁽⁴¹⁾, Ditte ⁽⁴¹⁾ et de Carli ⁽⁹³⁾, le métavanadate de cadmium anhydre précipite par double décomposition en flocons jaunes qui deviennent à la longue cristallins et incolores.

Ephraïm et Beck ⁽⁸³⁾ ont préparé l'hexavanadate tétramétallique $3V^2O^5$, $2CdO$, $15H^2O$ par leur méthode vue à propos du zinc, en faisant agir au bain marie sur l'hexavanadate de baryum un sel de cadmium. Ce sel se présente en gros cristaux hexagonaux.

Enfin le trivanadate de cadmium $3V^2O^5$, CdO a été obtenu par Ditte ⁽⁴¹⁾ en petits cristaux rouges.

Obtention des vanadates de cadmium.

Nous avons fait varier le pH de la solution vanadique de manière à obtenir un précipité, soit à froid, soit à l'ébullition si la solution de métavanadate est acidulée.

Nous avons obtenu un précipité à partir de la valeur du $\text{pH} = 4$ en liqueur sodique et 3,6 en liqueur ammoniacale. La teinte des précipités varie du blanc au jaune clair.

Ces précipités sont lavés à l'eau distillée. Séchés, leur couleur vire vers l'orangé à chaud et vers le blanc à froid.

Analyse des vanadates de cadmium.

Nous réduisons par le gaz sulfureux le vanadate en solution sulfurique et le réoxydons par une solution permanganique titrée. Par exemple une masse de vanadate de cadmium de 0 g. 435 est dissoute dans quelques cc. d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Nous faisons barbotter dans la dissolution du gaz sulfureux à refus. Nous portons à l'ébullition 10 minutes pour chasser l'excès de gaz sulfureux et oxydons par une solution décimale de permanganate de potassium. Il en faut 20 cc. 1 correspondant à une masse de 0 g. 183 d'anhydride vanadique.

La masse d'oxyde de cadmium est de $0,435 - 0,183 = 0 \text{ g. } 252$. A une molécule d'anhydride vanadique correspond une masse de 251 g. d'oxyde de cadmium, ce qui nous donne pour le sel analysé la formule $\text{V}^2\text{O}^5, 1,96\text{CdO}$.

Vanadates de cadmium obtenus.

Représentons, en fonctions du pH et des volumes d'acide ou de base ajoutés à 2/1000 molécule de métavanadate, les valeurs du nombre p.

	pH	p	
$\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N} + \text{SO}^4\text{Cd} :$			
0 cc.	4.	1,89	1,95
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Cd} :$			
10 cc.	4,2	2.	
1 cc.	4,8	1,91	
$\text{NaOH N} + \text{SO}^4\text{Cd} :$			
1 cc.	4,2	1,95	3,96
2 cc.	5,3	1,96	
3 cc.	5,8	2,53	
4 cc.	6.	3,80	
5 cc.	6,4	3,95	
6 cc.	6,6	4,26	
$\text{NH}^4\text{OH 10 N} + \text{SO}^4\text{Cd} :$			
0 cc.	3,5	1,40	3,96
0 cc. 2	3,6	2,01	
0 cc. 4	6,9	3,88	
0 cc. 70	7,4	4,10	
1 cc.	7,9	4,05	
8 cc.	10	3,83	

1° *Pyrovanadate de cadmium.*

Il apparaît dans ce tableau que le *pyrovanadate de cadmium* V^2O^5 , 2CdO précipite en solution sodique pour des valeurs du pH comprises entre 4 et 5,4.

Nous n'observons pas de palier pour ce sel en solution ammoniacale. C'est un précipité jaune clair, donnant par séchage une poudre crème à froid et orange à chaud.

2⁰ Vanadate V^2O^5 , 4CdO.

Le vanadate V^2O^5 4CdO précipite en solution ammoniacale pour les pH compris entre les valeurs 6,9 et 10.

C'est un précipité blanc, donnant par calcination une poudre crème rosée.

Aucun de ces composés n'avait été signalé.

D. — LES VANADATES DE MANGANÈSE.

Données bibliographiques.

Ditte ⁽⁴¹⁾ fait cristalliser en aiguilles brunes le pyrovanadate de manganèse, décomposable par les acides.

Selon Scheuer ⁽¹⁰³⁾, le métavanadate de manganèse anhydre est hexagonal et rougeâtre ; Berzélius ⁽⁴¹⁾ et Radau ⁽⁶⁴⁾ ont obtenu l'hydrate V^2O^5 , MnO, 4H²O en fines aiguilles ; par chauffage il perd peu à peu son eau de cristallisation, si bien qu'il est anhydre à la température de fusion.

Enfin, toujours par leur même méthode de traitement au bain-marie du vanadate de baryum par un sel de manganèse, Ephraïm et Beck ⁽⁸³⁾ ont obtenu 3V²O⁵, 2MnO, 11H²O en gros cristaux hexagonaux.

Obtention des vanadates de manganèse.

Nous avons opéré dans des conditions exactement identiques aux précédentes. Le réactif ajouté pour produire la précipitation a été du sulfate ou de l'acétate de manganèse en solutions normales.

La précipitation se produit à partir d'un pH de 5,1 en solution sulfurique et de 4,8 en solution acétique. Les précipités sont lavés à l'eau distillée.

(103) SCHEUER. — *Z. Anorg. Chem.*, **16**, 304, 1898.

Analyse des vanadates de manganèse.

La méthode employée est la même que précédemment : l'attaque du vanadate par l'acide sulfurique et le dosage volumétrique du vanadium.

Vanadates de manganèse obtenus.

Faisons le tableau habituel, résumant nos observations :

	pH	p
$\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N} + \text{SO}^4\text{Mn} :$		
1 cc.	5,2	1,94
$\text{NaOH N} + \text{SO}^4\text{Mn} :$		1,96
1 cc.	5,4	1,94
2 cc.	6,3	2,02
3 cc.	6,4	2,5
4 cc.	6,6	3,1
6 cc.	7,1	4,3
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Mn} :$		
5 cc.	4,9	1,87
$\text{NaOH N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Mn} :$		
1 cc.	6,2	2,00
3 cc.	6,8	2,8
6 cc.	7,3	4,5
$\text{NH}^4\text{OH}_{10} \text{ N} + \text{SO}^4\text{Mn} :$		
0 cc. 2	5,9	2,09
0 cc. 3	6,7	1,97
0 cc. 4	7,4	2,61
0 cc. 5	7,8	2,56
1 cc.	8,5	5,1
8 cc.	10	6,5

De ce tableau nous pouvons conclure :

1^o *Pyrovanadate de manganèse.*

Le *pyrovanadate de manganèse* V^2O^5 , $2MnO$ précipite à partir du vanadate de sodium jusqu'à une valeur du pH de 6,2. Si l'on acidifie la solution par l'acide sulfurique, on l'obtient à partir du pH = 5,2, par l'acide acétique à partir de 4,9. En utilisant du vanadate d'ammonium, on obtient le pyrovanadate jusqu'à un pH de 6,7.

Ce pyrovanadate est un précipité ocre rouge qui donne par calcination une poudre rouge sombre.

2^o *Vanadate* $2V^2O^5$, $5MnO$.

Le vanadate de formule $2V^2O^5$, $5MnO$ apparaît à partir de vanadates d'ammonium dans un court intervalle entre les valeurs 7,4 et 7,8 du pH.

C'est un précipité brun devenant brun-noir par dessiccation.

Ce deuxième sel n'a pas été signalé.

E. — LES VANADATES DE COBALT.

Données bibliographiques.

Berzélius ⁽⁴¹⁾, Radau ⁽⁶⁴⁾, Carnot ⁽⁴⁰⁾ ont obtenu le métavanadate de cobalt jaune, Hedwall ⁽¹⁰⁴⁾ le prépare vert, Ditte ⁽⁴¹⁾ en obtient l'hémitrihydrate rhomboédrique, rouge.

Ephraïm et Beck ⁽⁸³⁾, toujours par leur même méthode, déjà mentionnée pour les métaux magnésiens, préparent le sel $3V^2O^5$, $2CoO$, $15H^2O$.

Ces deux vanadates de cobalt sont les seuls dont la littérature fasse mention.

(104) HEDWALL. — *Z. Anorg. Chem.*, **93**, 313, 1915.

Obtention des vanadates de cobalt.

Cette obtention est calquée sur celle des vanadates des précédents métaux. Nous effectuons la précipitation en nous servant des solutions normales de sulfate ou d'acétate de cobalt.

Nous observons une précipitation au-dessus du $\text{pH} = 5,5$ en milieu sulfurique et 5,1 en milieu acétique.

Les précipités obtenus sont lavés à l'eau distillée, après filtration, puis séchés par calcination.

Analyse des vanadates de cobalt.

Nous employons toujours la même méthode ; le dosage volumétrique du vanadium en solution sulfurique.

Dans ce cas particulier, la teinte rose due à l'ion cobalt rend la fin de l'oxydation par le permanganate difficile à saisir. Nous devons nous attendre à des résultats moins précis que dans les autres cas.

Vanadates de cobalt obtenus.

Résumons en un tableau, le résultat de nos observations sous la forme habituelle.

	pH	p
$\text{SO}_4\text{H}^2 \text{ N} + \text{SO}_4\text{Co} :$		
1 cc.	5,6	2,81
$\text{NaOH N} + \text{SO}_4\text{Co} :$		
1 cc.	5,6	2,86
4 cc.	5,8	3,22
6 cc.	6,9	4,09

	pH	p	
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Co} :$			
5 cc.	5,2	2,9	]
$\text{NaOH N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Co} :$			
4 cc.	5,7	3,6	
$\text{NH}^4\text{OH 10 N} + \text{SO}^4\text{Co} :$			]
0 cc.	6,3	2,97	
0 cc. 4	6,5	2,86	
0 cc. 5	8.	4,52	
2 cc.	9,3	4,74	
		2,92	

Orthovanadate de cobalt.

De ces déterminations, nous pouvons conclure à la précipitation de l'orthovanadate de cobalt V^2O^5 , 3CoO à partir d'un pH = 5,6 en liqueur sulfurique et 5,2 en liqueur acétique jusqu'à un pH = 5,8 en liqueur sodique et 6,6 en liqueur ammoniacale.

Ce sel n'a pas été signalé.

F. — LES VANADATES DE NICKEL.

Données bibliographiques.

Ditte ⁽⁴¹⁾ a obtenu en aiguilles prismatiques vertes, l'orthovanadate de nickel V^2O^5 , 3NiO que Tammann ⁽⁸⁸⁾ a préparé par action directe des oxydes.

Le métavanadate de nickel est jaune ou jaune verdâtre, cristallin, soluble dans l'eau. Berzélius ⁽⁴¹⁾ l'a précipité par l'alcool.

Ephraïm et Beck ⁽⁸³⁾ ont préparé le sel $5\text{V}^2\text{O}^5$, 3NiO , $24\text{H}^2\text{O}$, masse cristalline jaune, qui à 220^0 perd son eau de cristallisation et devient brun foncé. Il est susceptible d'absorber l'ammoniac gazeux ou liquéfié.

Enfin Greilich ⁽⁸⁷⁾ mentionne le bivanadate $2\text{V}^2\text{O}^5$, NiO , $3\text{H}^2\text{O}$.

Obtention des vanadates de nickel.

Notre mode opératoire est toujours le même.

La précipitation se produit au-dessus du pH 6,2 en liqueur sulfurique et du pH 5,2 en liqueur acétique. Il se forme un précipité gélatineux, vert sale, permettant une filtration très lente.

Ce précipité a été lavé à l'eau distillée et séché.

Analyse des vanadates de nickel.

Nous employons la même méthode que pour tous les autres vanadates magnésiens : le dosage volumétrique du vanadium en solution sulfurique.

Vanadates de nickel obtenus.

Résumons en un tableau nos observations :

	pH	p
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H N} + (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ni} :$		
5 cc.	5,3	2,88
$\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ N} + \text{SO}_4\text{Ni} :$		
1 cc.	6.	2,96
$\text{NaOH N} + \text{SO}_4\text{Ni} :$		
1 cc.	6,3	2,86
4 cc.	6,4	3,12
5 cc.	6,8	3,14
8 cc.	8,5	5,3

	pH	p	
NH_4OH 10 N + SO_4Ni :			
0 cc.	6,4	2,47	} 2,48
2 cc.	6,8	2,49	
»	8	2,49	
»	8,6	2,49	

Dans les solutions fortement ammoniacales, l'apport de sulfate de nickel donne une couleur bleu-céleste et pas de précipité.

Nous avons fait bouillir des solutions ammoniacales jusqu'à ce que le départ d'ammoniac permette la précipitation.

Suivant la durée de l'ébullition, nous avons abouti à des valeurs variables du pH.

De ce tableau nous pouvons conclure :

1^o *Orthovanadate de nickel.*

A partir de vanadate de sodium, nous obtenons l'orthovanadate de nickel V^2O_5 , 3NiO , d'un pH = 5,3 en solution acétique et 6,3 en solution sulfurique jusqu'à un pH = 6,8. — Cet orthovanadate est un précipité vert sale devenant ocre par dessiccation.

2^o *Vanadate* $2\text{V}^2\text{O}_5$, 5NiO .

A partir de vanadate d'ammonium, nous trouvons une zone d'insolubilité entre 6,4 et 8,7 dans laquelle précipite le sel $2\text{V}^2\text{O}_5$, 5NiO .

C'est un précipité jaune vert qui, desséché, est rouge à chaud et orangé à froid.

Ce deuxième sel n'a pas été signalé.

G. — LES VANADATES CUIVRIQUES.

Données bibliographiques.

Nenadkewitsch ⁽¹⁰⁵⁾ attribue la formule $V^2O^5, 5CuO, 2H^2O$ au composé naturel appelé la turanite.

Radau ⁽⁶⁴⁾ a préparé le composé vert-pomme de formule $V^2O^5, 4CuO$; ce composé existe à l'état naturel sous le nom d'usbekite ainsi que l'ont montré Kurbatoff ⁽¹⁰⁶⁾ et Fersman ⁽¹⁰⁷⁾.

Gerland ⁽³⁷⁾ a obtenu de l'orthovanadate de cuivre, souillé d'un léger excès d'anhydride vanadique en additionnant de métavanadate d'ammonium une solution de sulfate de cuivre. Tammann ⁽⁸⁸⁾ a obtenu ce même composé par voie sèche.

Ditte ⁽⁴¹⁾ précipite le pyrovanadate de cuivre trihydraté des solutions de sulfate de cuivre additionnées d'un excès de vanadate d'ammonium et portées à l'ébullition. Selon Radau ⁽⁶⁴⁾, on n'obtient qu'un mélange de vanadates basiques ; Carnot ⁽⁴⁰⁾ a préparé le pyrovanadate anhydre.

Le métavanadate de cuivre souillé d'alcali a été préparé par Radau ⁽⁶⁴⁾ en faisant agir une solution de métavanadate de potassium sur une solution de sulfate de cuivre. Berzélius ⁽⁴¹⁾ et Carnot ⁽⁴⁰⁾ attestent ce même corps. Fester et Barraz lui attribuent des propriétés catalytiques.

Enfin Ephraïm et Beck ⁽⁸³⁾ préparent le sel $5V^2O^5, 3CuO, 22H^2O$ qui devient anhydre à 220^0 et absorbe à froid de l'ammoniac qu'il perd progressivement par chauffage.

Obtention des vanadates cuivriques.

Le mode d'obtention est le même que pour tous les autres vanadates de métaux divalents.

(105) NENADKEWITSCH. — *Bull. Acad. St-Petersbourg* (6), 3, 185, 1909.

(106) KURBATOFF. — *Centr. Min.*, 345, 1926.

(107) FERSMAN. — *Priroda*, 238, 1925.

Pour le cuivre, on obtient un précipité pour toutes les valeurs du pH supérieurs à 1,7.

Le précipité est toujours de teinte vert-clair.

Nous le lavons à l'eau distillée. Sa solubilité dans l'eau n'est pas négligeable. Le filtrat est toujours vert. Les filtrations sont rapides.

Analyse des vanadates cuivriques.

Nous employons la méthode générale d'analyse déjà appliquée à tous les vanadates des métaux magnésiens.

Vanadates cuivriques obtenus.

Résumons nos observations en un tableau.

	pH	p	
$\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N} + \text{SO}^4\text{Cu} :$			
2 cc.	1,7	2,9	
0 cc.	1,8	2,9	
$\text{NaOH N} + \text{SO}^4\text{Cu} :$			
1 cc.	2,1	3,04	3,01
2 cc.	2,2	2,9	
4 cc.	7	3,03	
$\text{NaOH N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^2\text{Cu} :$			
1 cc.	4,6	3,18	2,52
2 cc.	5	3	
4 cc.	8,6	3,14	
$\text{NH}^4\text{OH } 10 \text{ N} + \text{SO}^4\text{Cu} .:$			
0 cc.	3,3	2,51	2,52
2 cc.	7	2,54	
«	8,4	2,50	

Dans les solutions fortement ammoniacales, il se forme un sel cupro-ammoniacal soluble. Par ébullition prolongée, un précipité apparaît.

1^o *Orthovanadate de cuivre.*

A partir du vanadate de sodium, nous obtenons l'orthovanadate cuivrique V^2O^5 , $3CuO$ d'un pH de 1,7 à un pH de 8,6. C'est un précipité vert jaune devenant brun par calcination.

2^o *Vanadate* $2V^2O^5$, $5CuO$.

A partir du vanadate d'ammonium, nous obtenons le sel $2V^2O^5$, $5CuO$ entre les valeurs 3,2 et 8,5 du pH. C'est un précipité jaune devenant ocre par chauffage.

Ce deuxième sel n'avait pas été signalé.

H. — LES VANADATES MERCURIQUES.

Données bibliographiques.

Rane et Kondiah (¹⁰⁸) ont préparé l'orthovanadate mercurique en faisant agir sur de l'azotate mercurique une solution d'orthovanadate de potassium en excès. C'est un précipité orangé.

Ces mêmes auteurs ont obtenu le pyrovanadate mercurique en faisant agir le sublimé, en solution alcoolique, ou l'azotate mercurique sur le métavanadate d'ammonium. Le précipité obtenu est soluble dans les acides minéraux et peptisé par les chlorures alcalins.

Enfin Berzélius (⁴¹) aurait obtenu le métavanadate mercurique.

(108) RANE et KONDIAH. — *J. Indian. Chem. Soc.*, **8**, 289, 1931.

Obtention des vanadates mercuriques.

Nous avons cherché à préparer les vanadates mercuriques par notre méthode générale en employant comme sel mercurique, le sublimé, en solution demi-normale.

Il apparaît des précipités orangés tirant sur le jaune pour les faibles valeurs du pH, sur le rouge pour les valeurs élevées. En solution sodique, nous obtenons un précipité à partir de $\text{pH} = 6,4$. En solution ammoniacale, à partir de $\text{pH} = 4,3$, nous obtenons des précipités orangés qui deviennent blancs quand le pH s'élève.

Analyse des vanadates mercuriques.

Elle peut s'effectuer de la même façon que celle des vanadates mercureux. Nous avons aussi appliqué la méthode générale d'analyse des métaux divalents, qui nous a donné l'occasion de noter un phénomène particulier.

En solution sulfurique, l'action du gaz sulfureux réduit le vanadium au degré hypovanadique et le mercure à l'état métallique. Cette réduction poussée du mercure est catalysée par l'oxyde de vanadium, car une solution acide mercurique n'est réduite par le gaz sulfureux qu'au degré mercureux.

Il suffit de filtrer pour se débarrasser du mercure et on peut doser par manganimétrie l'anhydride vanadique.

Voici un exemple d'analyse : En liqueur de $\text{pH} = 7,5$ nous obtenons une masse de précipité de 0 g. 472. Nous le dissolvons par l'acide sulfurique, le traitons par le gaz sulfureux : il prend une teinte gris-fer.

A l'ébullition, le mercure métallique se rassemble en grosses gouttes. Nous filtrons et oxydons le filtrat par 7 cc. 5 de permanganate décimal. La masse d'anhydride vanadique est donc de 0 g. 068, celle d'oxyde mercurique de 0 g. 472 — 0 g. 068 = 0 g. 404 et pour une molécule d'anhydride vanadique 1077 g.

La composition correspondante est V_2O_5 , 4,98HgO.

Vanadates mercuriques obtenus.

Résumons en un tableau nos observations :

NaOH N	pH	p
1 cc.	6,4	4
2 cc.	6,8	5,1
4 cc.	7,5	4,98
4 cc.	7,7	5,8
6 cc.	8,3	6,6
8 cc.	8,5	7,6

NH ⁴ OH 10 N	pH	p
0 cc.	4,4	2,15
0 cc. 0	4,7	2,21
0 cc. 2	5	1,99
0 cc. 4	5,4	3,09
0 cc. 6	5,8	2,93
1 cc.	6	3,31
1 cc. 2	6,5	4,23
4 cc.	9,9	7,16

1⁰ Vanadate V²O⁵, 5HgO.

En solution sodique les composés orangés obtenus ne semblent pas définis. Un composé V²O⁵, 5HgO entre les valeurs 6,8 et 7,5 du pH est douteux.

2⁰ Orthovanadate mercurique.

En solution ammoniacale, nous obtenons l'orthovanadate mercurique V²O⁵, 3HgO, composé jaune clair, entre les valeurs 5,4 et 6 du pH.

3^o *Pyrovanadate mercurique.*

En solution ammoniacale, nous obtenons le pyrovanadate mercurique V^2O^5 , $2HgO$ entre les valeurs 4,4 et 5 du pH. C'est un précipité orangé donnant une poudre vermillon à sec.

Il est à noter que les vanadates basiques obtenus pour les pH supérieurs à 6 sont orangés en milieu sodique et blancs en milieu ammoniacal.

K. — LES VANADATES STANNEUX.

Données bibliographiques.

Aucun vanadate n'a stanneux été signalé.

Résultats de nos observations.

Nous avons essayé d'obtenir des vanadates stanneux par notre méthode générale de préparation des vanadates insolubles. Mais quelle que soit la valeur du pH réalisée (de 1 à 12), soit à partir de vanadate de sodium, soit à partir de vanadate d'ammonium, nous n'avons jamais obtenu aucun précipité.

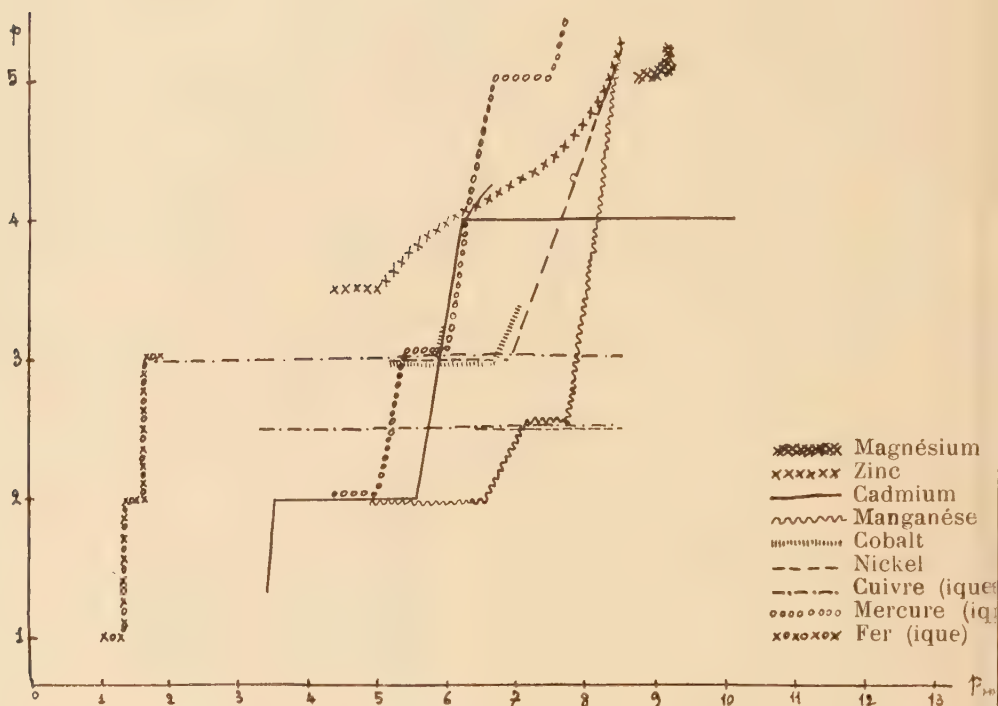
Il n'existe donc pas de vanadates stanneux insolubles ou peu solubles dans l'eau.

L. — CONCLUSIONS RELATIVES AUX VANADATES DE MÉTAUX DIVALENTS.

Résumons en un tableau les données bibliographiques et les résultats relatifs aux vanadates de métaux divalents :

[illegible]

Au-dessus du trait noir est la zone des vanadates insolubles, au-dessous, celle des vanadates solubles ; cette dernière avait été largement explorée ; dans la première où nous nous sommes



Métaux divalents et fer.

cantonnés avaient été signalés 5 sels que nous avons retrouvés ; les orthovanadates de nickel, de cuivre et de mercure, et les pyrovanadates de manganèse et de mercure.

Le magnésium avec son composé V_2O_5 , $5MgO$ et le zinc avec $2V_2O_5$, $7ZnO$ sont à part.

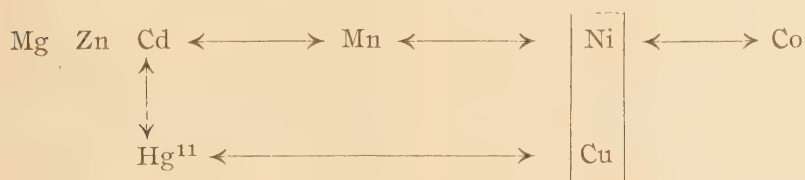
Le cadmium, à côté du sel V_2O_5 , $4CdO$, présente un pyrovanadate qui le rapproche du mercure et du manganèse.

Outre son pyrovanadate, le manganèse présente un sel de

composition $2V^2O^5$, $5MnO$ que nous retrouvons pour le nickel et le cuivre. Les vanadates de nickel et de cuivre se ressemblent beaucoup : les paliers de précipitation sont très longs pour le cuivre.

Outre le sel précédemment cité, ces deux métaux présentent un orthovanadate que nous retrouvons pour le cobalt et le mercure.

Nous pouvons schématiser ces analogies de la manière suivante :



CHAPITRE VI

LES VANADATES DE MÉTAUX TRIVALENTS

Nous indiquons sous cette rubrique nos observations relatives aux vanadates d'aluminium, de chrome et de fer.

Nous n'avons étudié que les vanadates insolubles dans l'eau.

L'aluminium ne présente que la valence 3, le chrome présente la valence 3 très stable et la valence 2 difficilement obtenue par réduction très énergique. Pour ces deux métaux, nous avons pu effectuer les analyses des précipités exactement comme dans le cas des métaux divalents.

Le fer présente la valence 3 stable, mais passant facilement à la valence 2 sous l'action des réducteurs.

Il est résulté de ce fait une difficulté pour l'analyse des vanadates de fer.

A. — LES VANADATES D'ALUMINIUM.

Données bibliographiques.

Berzélius (⁴¹) signale comme métavanadate d'aluminium une poudre jaune obtenue par double décomposition.

Obtention des vanadates d'aluminium.

Nous avons préparé les vanadates d'aluminium par la méthode générale employée pour tous les sels divalents.

Il apparaît un précipité jaune orangé, donnant par dessiccation une poudre jaune, pour $\text{pH} = 3,9$. On n'obtient pas de précipité avec le sulfate d'aluminium, mais seulement avec l'acétate.

Analyse des vanadates d'aluminium.

Suivant la méthode générale précédente, nous dissolvons le précipité sec et préalablement pesé dans quelques cc. d'acide sulfurique étendu. Nous dosons alors le vanadium par manganimétrie.

La masse de l'alumine est obtenue par différence.

Vanadates d'aluminium obtenus.

Résumons en un tableau nos observations.

	pH	$p = \frac{\frac{\text{Al}^2\text{O}^3}{3}}{\text{V}^2\text{O}^5}$
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ pur + $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^3\text{Al}$		
2 cc.	3,9	soluble
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ N + $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^3\text{Al}$:		
5 cc.	3,9	9,6
NaOH N + $(\text{CH}^3\text{CO}^2)^3\text{Al}$:		
0 cc.	3,9	13,5
1 cc.	3,9	15.
NH^4OH + $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$:		
0 cc.	3,9	10.

Il ressort de ces résultats que l'aluminium ne donne aucun vanadate défini. Les poudres jaunes obtenues par double décomposition pour la valeur 3,9 du pH ne sont pas du métavanadate d'aluminium mais de l'alumine qui précipite en adsorbant des quantités variables d'anhydride vanadique coloré ; de même de l'alumine précipitée en solution cuivrique est bleue ; il s'agit là de la faculté générale d'adsorption des composés colorés par l'alumine hydratée.

B. — LES VANADATES CHROMIQUES.

Données bibliographiques.

Carnot ⁽⁴⁰⁾ mentionne l'orthovanadate de chrome.

Obtention des vanadates de chrome.

Nous opérons de la même manière que pour les vanadates de métaux divalents. Nous précipitons par le sulfate ou l'acétate de chrome. Il se forme un précipité à partir de $\text{pH} = 1,7$.

Dosage des vanadates de chrome.

Nous dissolvons dans l'acide sulfurique étendu et dosons le vanadium par manganimétrie. L'anhydride sulfureux n'est pas un réducteur assez énergique pour ramener le chrome du degré chromique en degré chromeux.

La masse d'oxyde chromique est obtenue par différence.

Vanadates de chrome obtenus.

Résumons dans le tableau habituel le résultat de nos observations :

	pH	$p = \frac{\text{Cr}^2\text{O}^3}{\text{V}^2\text{O}^5}$
$\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N} + (\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2 :$		
3 cc.	1,8	10,8
$\text{NaOH N} + (\text{SO}^4)^3\text{Cr}^2 :$		
1 cc.	2.	7,2
4 cc.	2,2	3,93
$\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^3\text{Cr} :$		
5 cc.	4.	6,2
$\text{NH}^4\text{OH } 10 \text{ N} + (\text{CH}^3\text{CO}^2)^3\text{Cr} :$		
0 cc.	2,1	4,9
0 cc. 4	2,6	15.

Il ressort de ce tableau qu'il n'y a pas de vanadates chromiques définis insolubles. Les produits bruns ou noirs obtenus sont de l'hydrate chromique qui, de même que l'alumine, a adsorbé des quantités variables d'anhydride vanadique.

C. — LES VANADATES FERRIQUES.

Données bibliographiques.

Berzélius (41) a préparé par double décomposition le métavanadate ferrique qui est un produit jaune paille.

Obtention des vanadates ferriques.

Nous employons notre méthode générale de précipitation des vanadates insolubles dans l'eau. La liqueur précipitant est le sulfate ou l'acétate ferrique.

Un précipité apparaît pour les valeurs du pH supérieures à 1.

Analyse des vanadates ferriques.

Nous ne pouvons employer ici le dosage volumétrique ordinaire en solution sulfurique. En effet le fer est réduit par les réducteurs utilisables. Nous avons un moment songé à pratiquer une double réduction ; par l'anhydride sulfureux qui nous eût amené aux degrés ferreux et hypovanadique, par le zinc qui nous amène aux degrés ferreux et vanadeux.

Mais la réduction du fer par le gaz sulfureux au degré ferreux n'est possible qu'en milieu de pH moyen. Or, si le pH devient supérieur à 1, le fer précipite à l'état de vanadate.

En conséquence, nous avons séparé le sesquioxyde de fer de l'anhydride vanadique par fusion avec des carbonates alcalins. En reprenant par l'eau, le vanadium est dissous à l'état de vanadate alcalin et se prête au dosage manganimétrique, le sesquioxyde de fer insoluble est dosé gravimétriquement.

Exemple : En solution ammoniacale de pH 1,9 nous avons obtenu une masse de précipité de 0 g. 158. Nous fondons ce précipité avec quelques décigrammes de carbonates de potassium et de sodium. Nous reprenons le produit par quelques cc. d'eau chaude et nous filtrons en rinçant à plusieurs reprises. Le filtre porte une poudre rouge brun très fine : c'est de l'oxyde ferrique. Nous pesons cette poudre après calcination ; il y en a 0 g. 095.

Le filtrat est additionné d'acide sulfurique en vue du dosage manganimétrique de l'anhydride vanadique. Il faut 7 cc. 5 de permanganate décimal, soit une masse de 0 g. 068 d'anhydride vanadique.

La somme des masses des composants 0 g. 095 + 0 g. 068 = 0 g. 163 au lieu de 0 g. 158.

La composition correspondante est V_2O_5 , 1,58 Fe_2O_3 .

Vanadates ferriques obtenus.

Résumons nos observations en un tableau.

	pH		$\frac{\text{Fe}^2\text{O}^3}{\text{V}^2\text{O}^5} = \frac{3}{\text{V}^2\text{O}^5}$
$\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N} + (\text{SO}^4)^3 \text{ Fe}^2 :$			
7 cc.	1	1,02	} 1,10
5 cc.	1,1	1,14	
5 cc.	1,3	1,14	
3 cc.	1,3	2,10	} 2,10
2 cc.	1,5	2,10	
$\text{NaOH N} + (\text{SO}^4)^3 \text{ Fe}^2 :$			
1 cc.	1,5	2,52	} 3,33
2 cc.	1,6	3,24	
4 cc.	1,8	3,36	
$\text{NH}^4\text{OH } 10 \text{ N} + (\text{SO}^4)^3 \text{ Fe}^2 :$			
0 cc.	1,6	3,39	} 4,74
0 cc. 2	1,9	4,74	

1⁰ Métavanadate ferrique.

1⁰ Il apparaît sur ce tableau que le métavanadate ferrique V^2O^5 , Fe^2O^3 précipite entre les valeurs 1 et 1,3 du pH.

C'est un précipité jaune orangé donnant une poudre rouge excelsior à l'ébullition et brune par dessiccation.

2⁰ Pyrovanadate ferrique.

Le pyrovanadate ferrique V^2O^5 , $2\text{Fe}^2\text{O}^3$ semble précipiter sur un palier très court entre les valeurs 1,3 et 1,5 du pH.

C'est un précipité jaune beige donnant par dessiccation une poudre ocre-rouge à chaud et ocre-jaune à froid.

3^o *Orthovanadate ferrique.*

Entre les valeurs 1,6 et 1,8 du pH, il semble bien que nous obtenions l'orthovanadate ferrique V^2O^5 , Fe^2O^3 , encore que le nombre p obtenu indique un sel légèrement plus basique.

C'est un précipité ocre jaune donnant une poudre marron foncé par calcination.

D. — CONCLUSIONS RELATIVES AUX VANADATES
DE MÉTAUX TRIVALENTS.

Résumons en un tableau les données bibliographiques et les résultats.

p	Vanadates d'Aluminium		Vanadates Chromiques		Vanadates Ferriques	
	Auteurs	pH observés par Guiter	Auteurs	pH observés par Guiter	Auteurs	pH observés par Guiter
3			Carnot			1,6 à 1,8
2						1,3 à 1,5
1	Berzélius				Berzélius	1 à 1,3

Le fer fournit donc une série de vanadates définis.

Le chrome ne fournit que des composés mal définis et fortement basiques lorsque le pH croît à partir de 1,8.

L'aluminium ne donne qu'un précipité d'alumine teintée en jaune par une valeur fixe 3,9 du pH.

CHAPITRE VII

LES IONS VANADIQUES

Données bibliographiques.

Les acides vanadiques dont la littérature chimique fait mention sont au nombre de quatre :

1^o L'acide orthovanadique VO^4H^3 , non isolable, mais décelé en solution par le titrage conductimétrique (Düllberg, ⁹), Britton et Robinson, ⁷).

2^o L'acide pyrovanadique $\text{V}^2\text{O}^7\text{H}^4$ précipiterait des solutions bouillantes de vanadates alcalins additionnées d'acide acétique en excès (Fritsche (³), Von Hauer (²)) ou de petites quantités d'acide azotique (Ditte (¹)). Cette libération est niée par Britton et Robinson, Düllberg, Rosenheim qui n'admettent même pas l'existence de l'ion $\text{V}^2\text{O}^{7=}$, mais de celui VO^4H^{--} .

3^o L'acide métavanadique libre, selon Manasse (⁴²), résulterait de l'action de l'acide azotique ou sulfurique concentré sur les vanadates alcalino-terreux. Cette existence est niée par les mêmes auteurs que celle de l'acide pyrovanadique. Les mesures physicochimiques effectuées sur les solutions indiquent tantôt l'ion VO^{3-} tantôt son trimère $\text{V}^3\text{O}^{10}\text{H}^{2---}$.

⁴⁰ L'acide hexavanadique $V^6O^{17}H^4$ a son existence établie en solution par Düllberg, Rosenheim, Britton et Robinson au moyen de mesures conductimétriques.

Valeurs du nombre p obtenues.

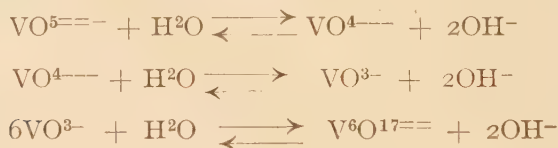
Les valeurs du nombre p que nous avons obtenues au cours de notre étude sont :

$$5, 4, \frac{7}{2}, \frac{10}{3}, 3, \frac{5}{2}, 2, \frac{3}{2}, 1, \frac{6}{7}, \frac{4}{5}, \frac{3}{4}, \frac{2}{3}, \frac{3}{5}, \frac{4}{7}, \frac{1}{2}, \frac{3}{7}, \frac{2}{5},$$

$$\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}.$$

L'obtention de sels correspondant à $p = 5$ implique l'existence d'un ion VO^{5-} en solution fortement basique. Les ions bien attestés VO^4- , VO^3- et V^6O^{17-} nous permettent ensuite d'expliquer toutes les valeurs prises par p.

Il nous suffit d'admettre les réactions.

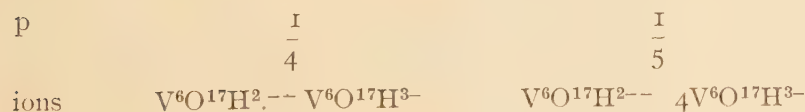
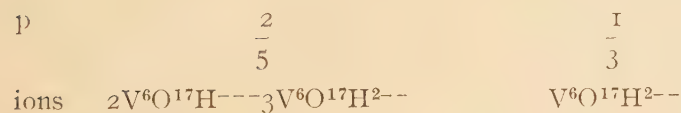
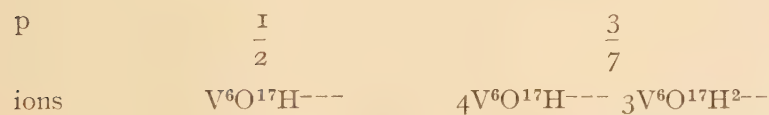
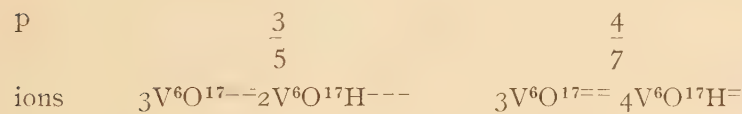
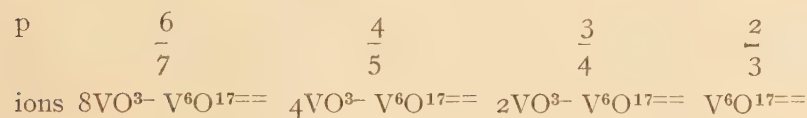
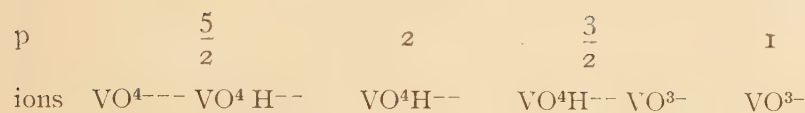
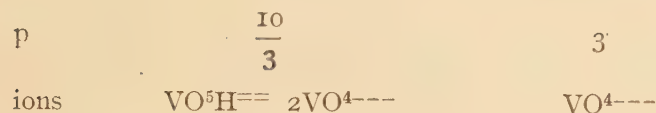


Pour une molécule polyacide, il peut se former des sels acides.

Enfin, lorsque deux ions sont en présence avec des proportions comprises entre certaines limites, il peut se former un sel double dans lequel rentrent ces deux ions.

Explication des valeurs du nombre p.

Expliquons les valeurs de p au moyen des ions dont nous avons admis l'existence:



Cette hypothèse explique la longueur considérable des intervalles de pH relatifs aux valeurs 3, 1 et 2/3 qui correspondent à des ions neutres bien définis.

Elle permet d'expliquer certaines anomalies apparentes dans la cristallisation des vanadates alcalins :

pour le sodium, à pH = 1,8 correspond $p = \frac{3}{4}$, à pH = 2,3,

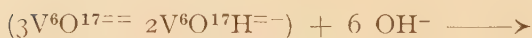
$p = \frac{1}{2}$ et 1.

C'est que ;



pour le potassium, à pH = 6 correspond $p = \frac{3}{5}$; à pH = 6,4

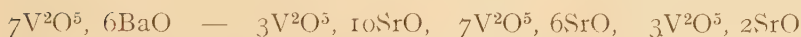
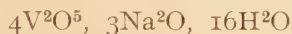
$p = \frac{1}{2}$ et 1



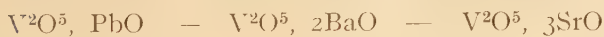
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Notre étude des vanadates en fonction du pH du milieu dans lequel ils prennent naissance nous a conduit :

1^o A établir l'existence de certains vanadates inconnus :



2^o A nier l'existence de quelques autres vanadates attestés :



3^o A obtenir par double décomposition certains vanadates pour lesquels cette préparation était réputée impossible :



4^o A déterminer pour tous les soixante vanadates obtenus la zone de pH dans laquelle ils prennent naissance.

C'est là le point le plus original de notre travail et nous avons donné au fur et à mesure les résultats obtenus.

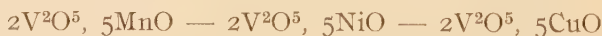
5^o A constater l'influence, sur la nature d'un vanadate métallique, des ions en présence desquels ce vanadate a pris naissance.

Pour un même vanadate, les intervalles de pH ne sont généralement pas les mêmes en présence d'ions sodium ou d'ions ammonium, en présence d'ions acétiques ou d'ions d'un acide minéral fort.

Le plus souvent les vanadates obtenus diffèrent avec ces ions. Par exemple :

— Les vanadates mercuriques définis prennent naissance en présence d'ions ammonium et non en présence d'ions sodium.

— Les vanadates



ne prennent naissance qu'en solution ammoniacale.

— L'hexavanadate neutre de strontium $3V^2O^5, 2SrO$ ne prend naissance qu'en solution acétique, alors que trois autres vanadates acides sont obtenus en solution chlorhydrique.

6^o A établir deux méthodes pondérales de dosage du vanadium sous forme d'orthovanadate de baryum et d'orthovanadate de plomb.

7^o A critiquer cinq méthodes volumétriques et à préciser leurs modalités d'emploi.

8^o A énoncer des remarques relatives aux séries de vanadates fournies par les métaux d'une même famille :

a) le nombre des vanadates différents du métal diminue lorsque la masse atomique croît ;

b) un vanadate correspondant à une valeur donnée de p précipite souvent pour une valeur du pH d'autant plus faible que la masse atomique du métal est plus forte ;

c) les métaux ont des vanadates d'autant moins solubles, lorsque le pH diminue, qu'ils sont plus lourds.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	7
--------------------	---

CHAPITRE PREMIER

Méthodes de dosage du vanadium.	II
A) <i>Méthodes pondérales</i>	II
I. — Le métavanadate d'ammonium commercial	II
II. — Dosage du vanadium sous forme de métavanadate d'ammonium	14
III. — Dosage du vanadium sous forme de métavanadate d'argent	16
IV. — Dosage du vanadium sous forme d'orthovanadate de baryum	17
V. — Dosage du vanadium sous forme d'orthovanadate de plomb.....	19

B) <i>Méthodes d'analyse volumétrique</i>	21
I. — Principe des méthodes volumétriques	21
II. — Métavanadate de sodium commercial	22
III. — Réduction par l'anhydride sulfureux	23
IV. — Réduction par l'acide chlorhydrique	25
V. — Réduction par l'acide bromhydrique	26
VI. — Réduction par l'acide iodhydrique	29
VII. — Réduction par le zinc	30

CHAPITRE II

Les vanadates alcalins	33
A) Les vanadates d'ammonium	34
B) Les vanadates de potassium	38
C) Les vanadates de sodium	43
D) Conclusions relatives aux vanadates alcalins	52

CHAPITRE III

Les vanadates alcalino-terreux.	53
A) Les vanadates de baryum	54
B) Les vanadates de strontium	59
C) Les vanadates de calcium	66
D) Les vanadates de plomb	71
E) Conclusions relatives aux vanadates alcalino-terreux ...	76

CHAPITRE IV

Les vanadates de métaux monovalents	81
A) Les vanadates d'argent	82
B) Les vanadates mercurieux	87
C) Conclusions relatives aux vanadates de métaux mono- valents	90

CHAPITRE V

Les vanadates de métaux divalents	95
A) Les vanadates de magnésium	96
B) Les vanadates de zinc	98
C) Les vanadates de cadmium	101
D) Les vanadates de manganèse	104
E) Les vanadates de cobalt	106
F) Les vanadates de nickel	108
G) Les vanadates cuivriques	111
H) Les vanadates mercuriques	113
K) Les vanadates stanneux	116
L) Conclusions relatives aux vanadates de métaux divalents.	116

CHAPITRE VI

Les vanadates de métaux trivalents.....	121
A) Les vanadates d'aluminium	121
B) Les vanadates chromiques	123
C) Les vanadates ferriques	124
D) Conclusions relatives aux vanadates de métaux trivalents	127

CHAPITRE VII

Les ions vanadiques	129
Résumé et Conclusions	133

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Détermination électrométrique du pH.

Vu et approuvé :

Montpellier, le 31 Mars 1939.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Montpellier :*

P. MATHIAS.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 31 Mars 1939.

*Le Recteur de l'Académie
de Montpellier.*

PARISELLE.

